

SÉRIE A, N° 3100

N° D'ORDRE :

3972

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN-FRANÇOIS LAURENT

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE L'AUTODIFFUSION DES IONS DANS LES
HALOGÉNURES ALCALINS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 7 janvier 1958 devant la Commission d'examen.

MM. G. CHAUDRON *Président.*

J. BÉNARD } *Examineurs.*
J. FRIEDEL }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1958

SÉRIE A, N° 3100

N° D'ORDRE :

3972

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN-FRANÇOIS LAURENT

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE L'AUTODIFFUSION DES IONS DANS LES
HALOGÉNURES ALCALINS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 7 janvier 1958 devant la Commission d'examen.

MM. G. CHAUDRON *Président.*

J. BÉNARD } *Examineurs.*
J. FRIEDEL }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1958



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. PÉRÈS

PROFESSEURS

G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	WIEMANN.....	T	Chimie organ. structurale.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste.
PAUTHENIER	T	Électrotechnique générale	VASSY	T	Physique de l'atmosphère
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	M. PRUVOST.....	T	Géologie.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	AMIEL	T	Chimie (P.C.B.).
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	HOCART	T	Minéralogie.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	J.-P. MATHIEU....	T	Physique (P.C.B.).
M. CURIE.....	T	Physique (P.C.B.).	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	MAY	T	Biologie animale (P.C.B.).
G. DARMOIS.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	CHOQUET	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.
JACQUES BOURCART.	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	FELDMANN	T	Biologie (P.C.B.).
PLANTEFOL	T	Botanique.	GUINIER	T	Physique (P.C.B.).
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	JOST	T	Biologie (P.C.B.).
PRÉVOST	T	Chimie organique.	FORTET	T	Calcul des probabilités.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	SCHWARTZ	T	Méthodes mathémat. de la Physique.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
WYART	T	Minéralogie.	MALAYARD	T	Aviation
TEISSIER	T	Zoologie.	BRELOT	T	Calcul différentiel.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	NORMANT	T	Chimie (P.C.B.).
P. AUGER.....	T	Physique quantique et relativité.	BÉNARD	T	Chimie (P.C.B.).
MONNIER	T	Physiol. des Fonctions.	RUAT	T	Botanique (E.N.S.).
PIVETEAU	T	Géologie.	DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	GELOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
H. CARTAN.....	T	Mathématiques (E.N.S.).	SOULAIRAC	T	Psychophysologie.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	ULIRICH	T	Physiologie végétale.
FAVARD	T	Mécanique générale	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
COULOMB	T	Physique du Globe.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
M ^{lle} COUSIN.....	T	Biologie animale (P.C.B.).	CHADEFAUD	T	Botanique.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	DESTRIAU	T	Physique (M.P.C.).
P. DRACH	T	Zoologie.	M ^{lle} LE BRETON....	T	Physiologie générale.
KASTLER	T	Physique.	SALEM	T	Mathématiques générales.
EPHROSSI	T	Génétique.	LELONG	T	Mathématiques générales.
WURMSER	T	Biologie physico-chimique	DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.).	EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).	FRANCON	T	Physique (M.P.C.).
LUCAS	T	Recherches physiques.	GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
A. THOMAS.....	T	Biologie cellulaire.	GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
ARNULF	T	Optique appliquée.	PISOT	T	Calcul des probabilités.
MAX MORAND....	T	Physique.	E. ROCH	T	Géologie.
SOLEILLET	T	Physique.	SCHATZMANN	T	Astrophysique.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
DANJON	T	Astronomie.	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.	JOLIOT	T	Physique nucléaire et Radioactivité.
JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	LENNUIER	T	Physique (P.C.B.).
PETIT	T	Biologie maritime.	RIZET	T	Génétique.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	M ^{me} TONNELAT	T	Théories physiques.
GALLIEN	T	Embryologie.	DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
EICHORN	T	Biologie végétale (P.C.B.).	SOUCHAY	T	Chimie (P.C.B.).
DR CUGNAC.....	T	Biologie végétale (P.C.B.).	AIGRAIN	T	Physique (P.C.B.).
M ^{lle} CAUCHOIS....	T	Chimie physique.	BRUSSET	T	Chimie (P.C.B.).
TRELLIER	T	Physique du Globe.	M. LEVY	T	Physique théorique.
L'HÉRITIER	T	Génétique.	LENORMANT	T	Physiologie.
GRIVET	T	Radioélectricité.	M ^{me} CHAIX	T	Chimie biologique.
PONCIN	T	Mécanique des fluides	M ^{me} HUREL-PY	T	Biologie végétale (P.C.B.).
DUBREIL	T	Arithm. et théorie des nombres.	PIAUX	T	Chimie (P.C.B.).
QUELET	T	Chimie organique.	BRUN	T	Mécanique expérimentale des fluides.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.	IEDERER	T	Chimie biologique.
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.	M ^{me} DUBREIL-JACOTIN	T	Mathématiques.
CUVILLIER	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	M ^{me} LELONG - FERRAND	T	Mathématiques (E.N.S.).
JUNG	T	Pétrographie.	BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.	COTTE	T	Physique (M.P.C.).
			J. DUBOIS	T	Chimie.
			LAMOTTE	T	Zoologie.
			LE ROLLAND	T	Mécanique des fluides.
			MICHEL	T	Chimie (P.C.B.).
			OLMER	T	Chimie énergétique générale.

Secrétaire Général CH. MONIER

A MON MAÎTRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR BÉNARD

Témoignage de respectueuse gratitude



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MES PARENTS

A MA FEMME

Témoignage de reconnaissance affectueuse

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Minérale B à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, sous la direction de M. J. Bénard, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris. Il m'est difficile d'exprimer en quelques mots tout ce que je dois à M. le Professeur Bénard, tant pour les conseils si judicieux, que pour les encouragements si précieux, qu'il n'a cessé de me prodiguer durant les quelques années passées dans son laboratoire. Je le prie de croire en ma très profonde et très respectueuse gratitude.

Que M. le Professeur G. Chaudron, Membre de l'Institut, daigne accepter ici l'hommage de ma respectueuse reconnaissance pour l'intérêt qu'il a toujours bien voulu apporter à mon travail et pour le grand honneur qu'il me fait de présider le jury de ma thèse.

Je remercie également le Centre National de la Recherche Scientifique pour m'avoir attribué une allocation qui m'a permis d'effectuer ce travail dans des conditions matérielles très satisfaisantes.

Je n'aurais garde, enfin, d'oublier tous mes camarades de laboratoire, pour l'ambiance de sympathie et de travail qui a si grandement facilité ces recherches.

ÉTUDE DE L'AUTODIFFUSION DES IONS DANS LES HALOGÉNURES ALCALINS

Par JEAN-FRANÇOIS LAURENT

INTRODUCTION

L'étude approfondie des réactions se produisant dans l'état solide a été longtemps délaissée par les chimistes qui éprouvaient de grandes difficultés à interpréter leurs résultats expérimentaux dans ce domaine. Les études innombrables, effectuées au cours des dernières décades à l'aide de la diffraction des rayons X, si elles ont permis de préciser la position des atomes ou des ions dans les réseaux cristallins, n'ont pu fournir une explication du mécanisme des réactions se produisant entre les solides. En effet, toute réaction thermodynamiquement possible, nécessite pour se réaliser un apport continu de substances réagissantes à l'interface réactionnel. On conçoit que, pour comprendre le mécanisme de cet apport, il soit nécessaire de connaître le processus du déplacement des ions ou des atomes à l'échelle du réseau cristallin. C'est pourquoi l'étude de l'autodiffusion des constituants d'une combinaison solide, c'est-à-dire la migration de ces constituants sous l'influence de l'agitation thermique et en liaison avec l'existence de défauts, offre un intérêt considérable. Ces études ont été depuis peu rendues possibles, par l'emploi des isotopes radioactifs, qui permettent de suivre le mouvement d'un élément quelconque d'une combinaison dans le réseau cristallin de celle-ci.

Le but de notre travail a été d'étudier l'autodiffusion des ions de diverses natures dans des séries de composés homologues de structure simple à liaison purement ionique. Nous nous sommes adressé aux différentes séries d'halogénures alcalins qui remplissent ces conditions et qu'il est possible, en outre, d'obtenir dans un bon état de pureté et de cristallisation. Jusqu'à ce jour, aucune recherche d'ensemble ne semblait avoir été effectuée sur ces composés ; seules existaient des études indépen-

dantes sur le chlorure de sodium (^{1 à 6}), le chlorure de potassium (^{7 à 9}), le bromure de sodium (²) (¹⁰) et l'iodure de potassium (¹¹). Nous nous sommes donc proposé de soumettre à une étude systématique deux séries homologues de composés possédant chacune un ion commun. Dans l'une, le cation, en l'espèce le potassium, reste le même; elle comporte le fluorure, le chlorure, le bromure et l'iodure de potassium. Dans l'autre, l'anion, en l'espèce le chlorure, reste le même; elle comporte le chlorure de sodium, le chlorure de potassium et le chlorure de césium. Nous avons de plus étudié le fluorure de césium. Dans chaque cas, notre étude a porté à la fois sur l'autodiffusion de l'anion et sur celle du cation. Les expériences ont été effectuées sur des cristaux uniques et des agrégats polycristallins. En effet, si les études portant sur les cristaux uniques présentent un grand intérêt pour la compréhension des phénomènes, les réactions entre solides s'opèrent en général sur des poudres finement broyées, c'est-à-dire dans des milieux polycristallins. Dans chaque série, nous avons comparé principalement le comportement des anions et celui des cations, lors de leur migration dans les réseaux cristallins et dans les zones marginales des cristaux. Notre exposé comporte trois chapitres principaux :

CHAPITRE PREMIER. — Rappel de notions fondamentales, méthode expérimentale et résultats expérimentaux.

CHAPITRE II. — Étude de l'autodiffusion des ions dans des cristaux uniques d'halogénures alcalins.

CHAPITRE III. — Étude de l'autodiffusion des ions dans des agrégats polycristallins d'halogénures alcalins.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

CHAPITRE PREMIER

Nous allons, en premier lieu, rappeler quelques formules qui serviront à calculer les coefficients d'autodiffusion des ions. Nous décrirons ensuite en détail la méthode expérimentale que nous avons mise au point pour déterminer ces valeurs avec le maximum de précision.

(¹) M. CHEMLA, *Thèse, Paris*, 1954.

(²) D. MAPOTHER, N. CROOKS et R. MAURER, *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1231.

(³) A. MURIN et B. LURIE, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 1950, **73**, 933.

(⁴) J.-F. LAURENT et J. BÉNARD, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1955, **241**, 1204.

(⁵) D. PATTERSON, G. S. ROSE et J. A. MORRISON, *Phil. Mag. G. B.*, 1956, n° 5, **1**, 393.

(⁶) J. O. THOMSON, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1956, n° 4, **1**, 214.

(⁷) J. F. ASCHNER, *Thèse, Université de l'Illinois, Urbana*, 1954.

(⁸) H. J. ARNIKAR et M. CHEMLA, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1956, **242**, 2132.

(⁹) H. WITT, *Z. Phys.*, 1953, **134**, 117.

(¹⁰) H. W. SCHAMP et E. KATZ, *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 828.

(¹¹) F. NOYER et J.-F. LAURENT, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1956, **242**, 3068.

Rappel de notions fondamentales.

Etudier la diffusion d'un élément dans un solide revient à mesurer la pénétration de cet élément dans ce solide. Il faut donc définir une interface origine au-delà duquel la concentration de l'élément diffusant est nulle au temps $t = 0$. Le temps de diffusion s'accroissant, l'élément pénètre dans le solide et l'on peut alors appliquer les relations classiques (lois de Fick) régissant les phénomènes de diffusion dans des milieux homogènes et isotropes. Dans la première relation de Fick ⁽¹²⁾ :

$$q = -D \frac{\partial C}{\partial x}. \quad (I)$$

q est la quantité de matière qui traverse l'unité de surface pendant l'unité de temps dans la direction de diffusion x , à un point où le gradient de concentration de l'élément diffusant est $\frac{\partial C}{\partial x}$; D est le coefficient de diffusion, l'équation aux dimensions de I montre qu'il doit s'exprimer en $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$.

Dans le cas de l'autodiffusion, I peut se mettre sous la forme ⁽¹³⁾ ⁽¹⁴⁾ :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (II)$$

L'équation II peut s'intégrer et les intégrales générales pour un milieu semi-infini sont de la forme :

$$C = \frac{I}{\sqrt{\pi D t}} \int_0^{+\infty} f(x') \exp \left[-\frac{(x - x')^2}{4 D t} \right] dx'. \quad (III)$$

Si la concentration initiale de l'élément diffusant est égale à C_0 entre les plans situés aux distances $x = 0$ et $x = h$, et nulle pour x supérieur à h , l'intégrale précédente peut s'écrire :

$$C = \frac{I}{\sqrt{\pi D t}} \int_0^h C_0 \exp \left[-\frac{(x - x')^2}{4 D t} \right] dx'.$$

Si h est très petit vis-à-vis de $\sqrt{4 D t}$, cette intégrale peut se mettre sous la forme :

$$C = \frac{Q}{\sqrt{\pi D t}} \exp -\frac{x^2}{4 D t}. \quad (IV)$$

$Q = C_0 h$ représente la quantité totale de matière diffusante déposée à l'interface origine, h étant alors l'épaisseur du dépôt de matière diffusante. Cette relation est encore valable si l'on étudie l'autodiffusion non

⁽¹²⁾ A. FICK, *Pogg. Ann.*, 1855, **94**, 59.

⁽¹³⁾ R. M. BARRER, *Diffusion in and through solids*, Univ. Press, Cambridge, 1951.

⁽¹⁴⁾ W. JOST, *Diffusion in solids, liquids, gases*, Acad. Press, New York, 1952.

plus entre 0 et ∞ (milieu semi-infini), mais entre 0 et L (milieu fini), à condition que $L > \sqrt{4Dt}$.

En conclusion, la relation IV sera toujours valable si $h < \sqrt{4Dt} < L$.

..

Les coefficients de diffusion obéissent d'autre part à la loi générale d'Arrhénius et l'on a : $D = D_0 \exp \left(-\frac{Q}{RT} \right)$.

Dans cette expression, D_0 est un terme indépendant de la température, généralement appelé terme de fréquence, Q est l'énergie d'activation du processus élémentaire de transfert d'une particule d'une position d'équilibre à la position d'équilibre la plus proche. Nous reprendrons en détail, par la suite, la signification réelle de ces expressions.

Méthodes expérimentales.

Pour déterminer le coefficient d'autodiffusion d'un ion dans un solide, il est nécessaire d'opérer avec des éléments radioactifs, qui permettent de suivre la migration de cet ion. On doit admettre, pour que ces mesures aient un sens, qu'un ion radioactif se comporte de la même façon qu'un ion normal du point de vue de sa diffusion. Les expériences de Chemla (¹) sur l'autodiffusion de $^{22}\text{Na} + ^{24}\text{Na}$ dans le chlorure de sodium ont montré que cette hypothèse est parfaitement justifiée pour les éléments que nous avons utilisés. En déterminant le coefficient de diffusion d'un isotope radioactif quelconque d'un ion, on mesure avec une excellente approximation le coefficient d'autodiffusion réel de cet ion.

Nous utilisons la formule IV établie au paragraphe précédent, soit :

$$C = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp -\frac{x^2}{4Dt} . \quad (\text{IV})$$

La concentration C de l'élément diffusant, ici l'ion radioactif, est proportionnelle à la radioactivité de cet élément ; radioactivité mesurée dans des conditions bien déterminées et exprimées par exemple en nombre A d'impulsions par minute enregistrées par un système défini de comptage. La relation IV peut s'écrire : $\text{Log } A = K - \frac{x^2}{4Dt}$.

Les conditions limites d'application de IV seront remplies si l'on forme un mince dépôt radioactif à l'interface origine de diffusion et si l'échantillon est suffisamment épais. La fonction $\text{Log } A = f(x^2)$ est linéaire et la pente de la droite représentative permet le calcul de D . On

montre aisément que si x est exprimé en $1/100$ de millimètre et t en heures, D s'exprimera en $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ dans la formule :

$$D = \frac{x_2^2 - x_1^2}{\log_{10} A_1 - \log_{10} A_2} \cdot \frac{10^{-10}}{3,31 \cdot t} \quad (\text{V})$$

x_1 et x_2 étant les distances séparant l'interface origine des points où l'activité de l'élément diffusant est respectivement A_1 et A_2 .

En conséquence, pour obtenir la valeur du coefficient d'autodiffusion d'un ion dans un halogénure donné et à une température donnée, il suffit de tracer la courbe $\log_{10} A = f(x^2)$; cette détermination demande cinq manipulations successives nécessaires pour obtenir une grande précision :

- a) préparation du milieu de diffusion ;
- b) dépôt de l'isotope radioactif ;
- c) chauffage de l'échantillon : détermination de $T^\circ\text{K}$ et de t en heures ;
- d) découpage de l'échantillon : mesure de x ;
- e) mesure de l'activité : détermination de A .

a) **Préparation du milieu de diffusion.** — Cette étude sera divisée en deux parties : préparation des échantillons monocristallins et préparation des échantillons polycristallins.

I. — **PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS MONOCRISTALLINS.** — Nous avons effectué des mesures d'autodiffusion des deux ions sur des cristaux uniques pour le chlorure, le bromure, l'iodure de potassium et le chlorure de sodium. Ces cristaux ont été préparés par M. Koerber au Laboratoire d'Essais du Conservatoire National des Arts et Métiers (Paris), par fusion de sels de haute pureté ; on doit noter que la solidification lente entraîne une purification supplémentaire importante des composés initiaux. Pour chaque halogénure, tous les échantillons furent prélevés dans un bloc unique chauffé aussitôt après sa formation 200 à 300 heures à 100°C au-dessous du point de fusion ; ce bloc fut détaillé au fur et à mesure des besoins. Les blocs monocristallins ainsi obtenus se clivent aisément suivant une face (100) ; on utilise des prismes de $13 \times 13 \times 5$ mm. La diffusion a lieu perpendiculairement à la face (100). Pourtant, dans le cas du chlorure de sodium, afin de vérifier l'isotropie de l'autodiffusion des ions, on a été amené à préparer des blocs monocristallins présentant des faces (110) et (111). Ces échantillons sont préparés par découpage de blocs monocristallins à l'aide d'un fil humide tournant à grande vitesse, le découpage est ainsi extrêmement rapide et provient uniquement de la dissolution du composé par l'eau. Cette manipulation s'effectue sans choc, ni perturbation et l'usage de tout abrasif est évité. Les faces clivées ou découpées sont ensuite aplanies

sur une peau de chamois humide reposant sur un verre plan ; la phase finale s'effectue avec de l'alcool absolu. Les plaquettes sont alors chauffées pendant une cinquantaine d'heures de 10° à 20° C au-dessous de la température de fusion de l'halogénure avec montée et baisse de température très lentes (24 heures). Cette préparation permet d'obtenir des échantillons parfaitement homogènes ne présentant aucune perturbation.

2. — PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS POLYCRISTALLINS. — Les mesures ont été effectuées sur des échantillons polycristallins de fluorure, chlorure, bromure et iodure de potassium, puis de chlorure de sodium, chlorure de potassium et chlorure de césium, et enfin sur du fluorure de césium. Dans chaque cas, à l'exclusion du chlorure et du fluorure de césium (*), on a employé des produits « Merck pour analyse ». Le fluorure de césium a été obtenu au laboratoire à partir du chlorure. Les échantillons sont préparés par frittage de poudre des différents halogénures ; les expériences ont été effectuées, en général, sur quatre grosseurs de cristaux dépendant de la préparation de la poudre de départ :

a) *Grains très fins* : précipitation du sel par un refroidissement rapide de la solution saturée chaude.

b) *Grains fins* : broyage au mortier d'agate des cristaux du flacon.

c) *Grains moyens* : clivage des monocristaux et obtention de petits cubes.

d) *Gros grains* : clivage des monocristaux et obtention de gros cubes.

Pour les deux dernières catégories, les monocristaux de départ sont préparés au laboratoire par fusion et refroidissement lent des différents halogénures, ou par clivage direct des blocs fournis par le Conservatoire des Arts et Métiers. Dans chaque cas, la poudre est séchée à 150° - 200° C et conservée dans un dessiccateur à anhydride phosphorique. Elle est ensuite comprimée dans des moules en acier spécial à haute résistance, de façon à obtenir des pastilles de 5 mm de haut et de $1,5\text{ cm}^2$ de section. Pour chaque halogénure, on a déterminé la pression de compression minimum qui permet d'obtenir des agrégats de densité maximum, nous verrons le détail de ces résultats dans une partie spéciale du chapitre II ; de toute manière, pour chaque composé des pressions supérieures de 4 000 à 5 000 kg/cm^2 à cette pression minimum ont été employées. Les pastilles polycristallines sont ensuite chauffées pendant une centaine d'heures à 20° - 30° C au-dessous de la température de fusion de chaque composé, avec montée et baisse de température très lentes. Les pastilles frittées sont ensuite polies comme les monocristaux. Il est alors possible de déterminer la dimension moyenne des cristaux constitutifs.

(*) Le chlorure de césium de haute pureté a été fourni par M. Hackspill, membre de l'Institut, à qui nous adressons nos vifs remerciements.

Détermination de la dimension moyenne des cristaux. — Après frittage, les échantillons sont polis légèrement de façon à éliminer la couche supérieure qui pourrait donner des indications erronées sur la dimension des cristaux. Le contour des grains est révélé en frottant très légèrement la pastille sur une peau de chamois imbibée d'un mélange d'eau et d'alcool, plus ou moins riche en alcool suivant la solubilité de l'halogénure. La surface à étudier est ensuite séchée en la frottant doucement sur une peau sèche. L'examen au microscope s'effectue avec un oculaire gradué. Le diamètre moyen des grains est obtenu en effectuant la moyenne d'une trentaine de mesures. Les gros grains (1 000 μ environ) sont mesurés à l'œil nu ou par autoradiographie.

Dans le cas du fluorure de césium, qui est très hygroscopique, il n'est pas possible de déterminer la dimension moyenne des cristaux avec précision, ce composé s'hydratant très rapidement à l'air.

Remarque sur l'application de la formule (IV), $L > \sqrt{4Dt}$. — La valeur maximum de $\sqrt{4Dt}$ peut se calculer à partir des données expérimentales les plus défavorables suivantes : $D = 2 \cdot 10^{-8}$ cm² sec⁻¹, $t = 10$ heures (36 000 sec), soit $\sqrt{4Dt} \simeq 5 \cdot 10^{-2}$ cm ; or, on a $L = 0,5$ cm ; cette condition limite d'application est donc respectée puisque $L \simeq 10 \sqrt{4Dt}$.

b) Dépôt de l'isotope radioactif. — Le Commissariat à l'Energie Atomique a fourni les divers radioéléments utilisés dans notre étude, le tableau ci-dessous donne leurs principales caractéristiques.

Isotope	Composé fourni	Activité	Période	Rayonnement émis	Descendant
³⁶ Cl	HCl solution (5 N)	5 μ c/cm ³	4.10 ⁵ ans	β	³⁶ A stable
⁸² Br	NH ₄ Br solide	10 mc/g	35,9 h	β, γ	⁸² Kr stable
¹³¹ I	NaI solution	10 mc/cm ³	8 jours	β, γ	¹³¹ Xe stable
⁴² K	K ₂ CO ₃ solide	10 mc/g	12,4 h	β, γ	⁴² Ca stable
²² Na	NaCl solution	10 mc/cm ³	2,6 ans	β, γ	²² Ne stable
¹³⁷ Cs	CsCl solution	1 mc/cm ³	33 ans	β, γ	¹³⁷ Ba stable

Les composés en solution : NaCl, CsCl et NaI sont fournis sans entraîneur. Ces produits sont amenés sous la forme du sel à étudier, lequel est ainsi rendu radioactif, soit par l'anion, soit par le cation. La mesure de l'autodiffusion de l'ion fluorure dans le fluorure de potassium et le fluorure de césium n'a pu être réalisée par suite de l'existence d'un isotope du fluor de période suffisamment longue.

La plupart des auteurs effectuent le dépôt de la substance radioactive par sublimation ; cependant, nous avons préféré employer une méthode plus simple donnant des dépôts réguliers et très reproductibles. Elle consiste à préparer une suspension dans l'alcool du sel radioactif par l'un ou l'autre de ses ions en le précipitant de sa solution saturée ; s'il est trop soluble dans l'alcool (CsCl et CsF), on part d'une solution alcoolique très concentrée. Le dépôt s'effectue par évaporation rapide d'une goutte de cette suspension ou solution chaude sur la face préparée de l'échantillon à étudier, porté lui-même vers 80° C. Il se forme ainsi une mince pellicule adhérente à la surface et dont l'épaisseur très régulière n'excède pas 5 microns. La formation de ce film est presque instantanée et il a été vérifié que l'isotope radioactif ne pénétrait pas dans le solide avant le traitement de diffusion. Les autoradiographies du chapitre III montrent de plus l'homogénéité des dépôts ainsi obtenus.

Remarque sur l'application de la formule (IV), $h < \sqrt{4Dt}$. — La valeur minimum de $\sqrt{4Dt}$ peut se calculer à partir des données expérimentales les plus défavorables suivantes : $D = 2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$; $t = 200 \text{ heures (720 000 sec)}$ soit $\sqrt{4Dt} \simeq 3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$, or, on a : $h = 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$. Cette seconde condition limite est suffisamment respectée puisque $\sqrt{4Dt} \simeq 6 h$.

c) **Chauffage de l'échantillon : détermination de $T^\circ \text{ K}$ et de t .** — Le dépôt étant effectué, l'échantillon est placé dans une capsule de platine et la face radioactive est recouverte, soit par du platine, soit par une face préparée du composé étudié. L'ensemble capsule-échantillon est introduit dans un bloc métallique en nickel ou en acier inoxydable (fig. 1), puis le tout est mis dans un four maintenu à la température désirée. Le temps de diffusion varie entre 5 et 250 heures, ce qui exige un excellent réglage du four. On utilise un système de régulation à tige dilatable à contact de platine (fig. 1) ; ce contact déclenche un relais qui court-circuite une résistance additionnelle, on peut ainsi faire passer dans le four un courant dont l'intensité oscille de $\pm 0,5 \text{ A}$. La température du bloc de diffusion, qui assure lui-même un excellent volant thermique, s'est avérée stable pendant plusieurs jours dans des domaines de 300° à 800° C à $\pm 0,5^\circ \text{ C}$. Cette stabilité est nécessaire pour obtenir une bonne définition des températures de diffusion. Les températures sont évaluées avec précision à l'aide d'un couple Pt, Pt-Rh

à 13 p. 100 de Rh. Le couple thermoélectrique a été étalonné par rapport à un couple étalon, avec en supplément le point d'ébullition du soufre et le point de fusion de l'or et de l'argent. La soudure chaude du couple est placée très près de l'échantillon (fig. 1); la f. e. m. induite est mesurée avec un système potentiométrique d'opposition, chaque détermination est effectuée à $\pm 0,001$ mV, ce qui correspond à

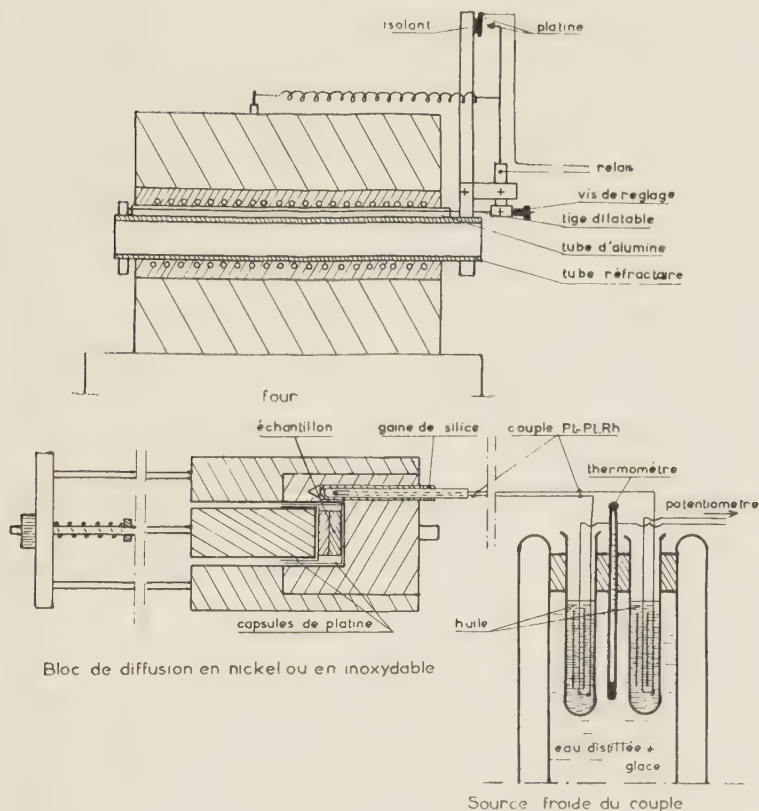


Fig. 1. — Dispositif expérimental.

$\pm 0,1^\circ$ C, vers 800° C. On peut donc penser que, globalement, la température est évaluée à $\pm 1^\circ$ C, cette erreur n'étant certainement jamais atteinte; une telle précision est nécessaire pour déterminer correctement les énergies d'activation d'autodiffusion.

Pour obtenir le temps de diffusion réel t , il est indispensable de réduire de 1,30 h le temps de chauffe total, afin de tenir compte de la mise en température du système.

Le traitement thermique de diffusion étant achevé, l'échantillon est sorti du four et *les effets de bords sont éliminés* par clivage ou grattage d'une couche de 1 mm sur le pourtour. Cette dernière opération est extrêmement importante ; si on la néglige, les courbes de diffusion $\log_{10} A = f(x)^2$ ne sont plus des droites et la détermination du coefficient de diffusion n'est plus possible avec précision.

d) Découpage de l'échantillon : mesure de x . — Le découpage des échantillons est effectué à l'aide d'un microtome ; le rasoir d'acier est remplacé par l'arête coupante d'une lame de verre. La platine rigide habituelle est aussi remplacée par une platine mobile montée sur une rotule réglable à l'aide de trois vis et de trois ressorts de rappel. Les échantillons sont collés sur cette platine avec de la paraffine. Le réglage de l'échantillon parallèlement au plan de coupe s'effectue avec une lunette autocollimatrice, ou simplement par tâtonnement lorsque le découpage doit être effectué rapidement en raison de l'hygroscopicité de l'halogénure. Quoi qu'il en soit, après deux tranches de $1/300$ de millimètre, le couteau doit mordre sur toute la surface de l'échantillon. La vis micrométrique du microtome a été vérifiée à l'aide d'un comparateur étalon. Une dent de la roue dentée correspond à $1/300$ de millimètre. Chaque découpage donne de la poudre et plusieurs coupes sont accumulées de façon à correspondre à $1/100$ ou $4/100$ de millimètre suivant la profondeur de pénétration de l'ion diffusant. La poudre radioactive recueillie dans des coupelles en aluminium est pesée sur une balance au $1/10$ de milligramme de manière à rapporter l'activité de chaque coupe à un poids connu de substance. Suivant les cas, la profondeur totale de découpage varie entre $6/100$ et $80/100$ de millimètre.

e) Mesure de l'activité : détermination de A . — La radioactivité des prélèvements successifs est mesurée à l'aide d'un compteur G. M. du type cloche à fenêtre mince. Avant la mesure, la poudre est étalée soigneusement dans le fond de la coupelle par deux gouttes d'alcool. *Les valeurs de A sont obtenues en rapportant chaque mesure à un même poids de substance*, en général 10 mg. Le temps de comptage varie avec chaque coupelle, mais on opère à nombre d'impulsions constant, en général 4 000.

Calcul du coefficient de diffusion.

La méthode expérimentale décrite permet d'obtenir la valeur de la radioactivité de l'élément diffusant dans des plans distants de x de l'interface origine. Il est ainsi possible de tracer les courbes

$\log_{10} A = f(x^2)$ et de calculer simplement les divers coefficients d'autodiffusion d'après la formule V :

$$D = \frac{x_2^2 - x_1^2}{\log_{10} A_1 - \log_{10} A_2} \cdot \frac{10^{-10}}{3,31 \cdot t}.$$

x_1 et x_2 étant les distances en $1/100$ de millimètre séparant l'interface origine des plans où l'activité de l'élément diffusant est respectivement A_1 et A_2 ; t est le temps de diffusion en heures.

Cette relation permet entre autres de calculer les limites raisonnables d'application de la méthode.

Limite supérieure :

$x_1 = 0$, $x_2 = 100/100$ mm ; $\log A_1 = 3$, $\log A_2 = 2$; $t = 3$ heures.

Ces valeurs représentent une diminution d'activité d'un facteur 10, pour une profondeur de pénétration de l'ion diffusant de 1 mm ; si le temps de diffusion minimum mesurable avec précision est de l'ordre de 3 heures, on obtient : $D \simeq 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$.

Limite inférieure :

$x_1 = 0$, $x_2 = 5/100$ mm ; $\log A_1 = 4$, $\log A_2 = 1$; $t = 500$ heures.

Ces valeurs représentent une diminution d'activité d'un facteur 1 000 pour une profondeur de pénétration de l'ion diffusant de $5/100$ de millimètre qui est la distance minimum permettant de définir l'allure de la courbe avec précision ; si le temps de 500 heures est la limite maximum raisonnable de durée d'une expérience, on obtient : $D \simeq 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$.

Dans nos recherches, les valeurs des coefficients d'autodiffusion trouvées s'échelonnent entre $2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ et $2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$.

Afin de donner une idée générale de l'allure des courbes $\log_{10} A = f(x^2)$, on a représenté sur les figures 2 et 3 quelques diagrammes et donné les conditions expérimentales dans lesquelles ils ont été obtenus. On a choisi les courbes de pénétration des deux ions antagonistes à différentes températures, dans le bromure de potassium mono- et polycristallin. Sur la figure 2, les deux courbes supérieures représentent l'autodiffusion de l'ion potassium dans le bromure de potassium monocristallin à deux températures différentes. À droite, figurent les résultats de l'expérience effectuée à la température la plus basse ; le cristal a été chauffé pendant 62,5 h (soit 61 heures de chauffe effective) à 477° C (soit 750° K) ; la radioactivité est encore appréciable à $10/100$ de millimètre de l'interface ; le coefficient d'autodiffusion est $2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$. Pour l'expérience de haute température, figurant à gauche, l'échantillon monocristallin a été chauffé pendant 10,8 h (soit 9,3 h de chauffe effective) à 720° C (soit 993° K) ; l'ion radioactif a pénétré bien plus

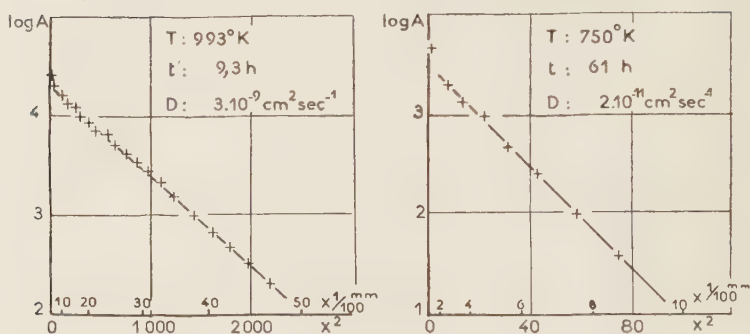
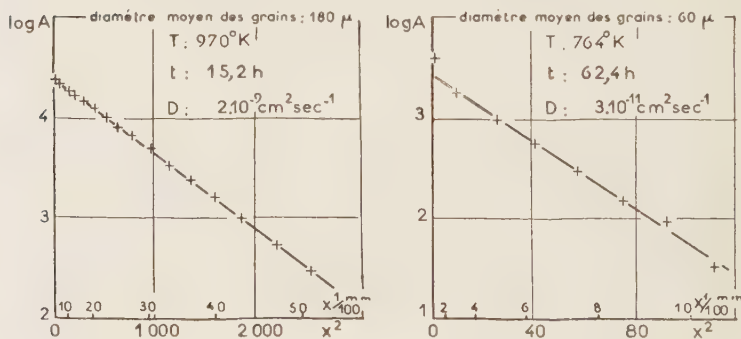
Autodiffusion de K^+ dans KBr monocristallinAutodiffusion de K^+ dans KBr polycristallin

Fig. 2. — Exemples de courbes de pénétration par autodiffusion de l'ion potassium dans le bromure de potassium.

profondément et il est possible de le décélérer à 50/100 de millimètre de l'interface; le coefficient d'autodiffusion est $3.10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$. Les deux courbes inférieures représentent l'autodiffusion de l'ion potassium dans le bromure de potassium polycristallin à deux températures différentes. A droite, figurent les résultats de l'expérience effectuée sur un agrégat polycristallin pendant 62,4 h de chauffe effective à 764° K, le coefficient d'autodiffusion est $3.10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$. Pour l'essai de haute température figurant à gauche, l'échantillon est chauffé effectivement pendant 15,2 h à 970° K, le coefficient d'autodiffusion est $2.10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$. Sur ces exemples, on a découpé des tranches de 1/100 de millimètre dans les expériences de basse température et de 3/100 de millimètre dans celles de haute température. La figure 3 qui représente la pénétration de l'ion bromure dans le bromure de potassium mono- et

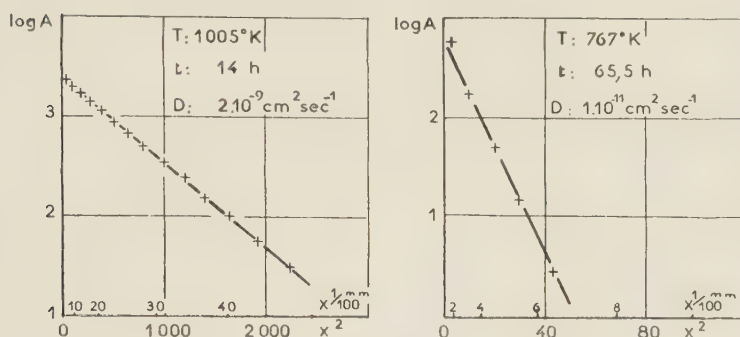
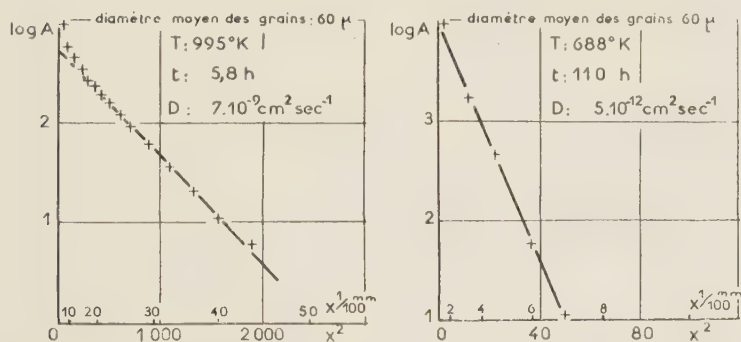
Autodiffusion de Br^- dans KBr monocristallinAutodiffusion de Br^- dans KBr polycristallin

Fig. 3. — Exemples de courbes de pénétration par autodiffusion de l'ion bromure dans le bromure de potassium.

polycristallin à différentes températures peut se décrire de la même façon. En haut, figurent deux courbes relatives à des expériences effectuées sur des cristaux uniques de bromure de potassium : à droite, le temps de diffusion est effectivement 65,5 h, la température 767° K, le coefficient d'autodiffusion $1.10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$; à gauche, le cristal a été effectivement chauffé pendant 14 heures à 1005° K, le coefficient d'autodiffusion est $2.10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$. En bas, sont représentés deux diagrammes relatifs à des expériences effectuées sur des agrégats polycristallins : à droite, l'agrégat a été effectivement chauffé pendant 110 heures à 688° K, le coefficient d'autodiffusion est $5.10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$; à gauche, la température a été de 995° K, le temps effectif de chauffage 5,8 h, le coefficient d'autodiffusion $7.10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$.

Des courbes d'allure identique sont obtenues pour la pénétration des

deux ions antagonistes dans les autres halogénures alcalins mono- ou polycristallins étudiés, quelle que soit la température de diffusion ou la nature de l'ion diffusant. *Les courbes relatives à la diffusion dans des échantillons polycristallins sont semblables à celles obtenues pour la diffusion dans des cristaux uniques.*

Dans certains cas, on remarque une *anomalie sur les courbes de pénétration des ions dans les zones proches de l'interface* origine de diffusion, les points représentant la fonction $\log A = f(x^2)$ s'éloignent de la linéarité vers des valeurs de A anormalement grandes. Ce phénomène est particulièrement notable sur le diagramme inférieur gauche de la figure 3 ; il est moins important dans les autres cas et pratiquement inexistant sur le diagramme inférieur gauche de la figure 2. Si l'on examine l'ensemble des courbes obtenues pour la diffusion des deux ions antagonistes dans chaque composé étudié et dans les différentes conditions de température ou de milieu de diffusion, il semble impossible de relier cette anomalie à un facteur quelconque. Cependant, ce phénomène s'accroît dans l'ensemble, lorsque l'on passe du chlorure au bromure et à l'iodure de potassium. Il peut au contraire disparaître si le dépôt radioactif est effectué non plus sur l'échantillon lui-même, mais sur la capsule de platine qui lui est opposée. Il semble, d'après ce résultat, que l'écart à la loi théorique linéaire puisse s'expliquer par une pénétration de l'ion radioactif diffusant dans le réseau avant le chauffage de l'échantillon, pénétration qui ne peut avoir lieu en effectuant le dépôt sur la capsule de platine. Cette pénétration est plus ou moins importante, selon la vitesse d'évaporation de la goutte d'alcool contenant la suspension du sel radioactif. Ce phénomène non reproductible ne peut être contrôlé que par l'allure de la courbe de pénétration obtenue. Cette pénétration avant tout traitement thermique provoque un accroissement anormal de la concentration des ions radioactifs au voisinage de la surface, ce qui se traduit sur les courbes $\log A = f(x^2)$ par l'anomalie signalée. Ces écarts augmentent en passant du chlorure à l'iodure de potassium par suite de l'accroissement de la solubilité de ces composés et en conséquence par l'augmentation des possibilités de dissolutions locales lors de la préparation du dépôt. Quelques auteurs ⁽¹⁵⁾ ⁽¹⁶⁾ ont déjà signalé des phénomènes analogues lors de l'étude de la diffusion dans d'autres composés, Birchenall ⁽¹⁶⁾, en particulier, attribue comme nous ces anomalies à une pénétration de l'ion radioactif diffusant, avant le traitement thermique de diffusion. Quoi qu'il en soit, ces écarts à la linéarité n'affectent en rien la détermination précise des coefficients de diffusion, détermination basée sur le

⁽¹⁵⁾ R. LINDNER, *Act. Chem. Scand.*, 1951, **5**, 735.

⁽¹⁶⁾ F. H. EISEN et C. E. BIRCHENALL, *Act. Met.*, 1957, **5**, 265.

calcul de la pente d'une droite définie par des points situés au-delà de la zone perturbée.

Il est possible de faire un calcul d'erreur sur l'évaluation du coefficient de diffusion à partir de la formule V ; cependant, il semble plus correct d'examiner la dispersion des valeurs expérimentales autour des courbes $\text{Log } D = f(1/T^\circ \text{ K})$, cette dispersion donnera une approximation bien meilleure, puisque basée sur des résultats expérimentaux. On reviendra donc sur les erreurs commises dans l'évaluation de D après avoir tracé ces courbes.

On ne donnera pas de tableau des valeurs des différents coefficients d'autodiffusion obtenus, les résultats étant groupés sur les courbes $\text{Log } D = f(1/T)$ qui permettent le calcul de l'énergie d'activation et du terme de fréquence du processus d'autodiffusion des différents ions.

Calcul de l'énergie d'activation. Résultats expérimentaux.

Les coefficients d'autodiffusion d'un ion dans un composé donné obéissent à la loi générale d'Arrhénius $D = D_0 \exp - \frac{Q}{RT}$, en conséquence, $\text{Log } D$ est une fonction linéaire de $1/T^\circ \text{ K}$ et la pente de la droite représentative est proportionnelle à l'énergie d'activation du processus de diffusion. Connaissant les coefficients d'autodiffusion des différents ions en fonction de la température, il est facile de déterminer l'énergie d'activation du processus d'autodiffusion pour les deux ions antagonistes dans chaque composé. Dans les figures 4 et 5, se trouvent rassemblées les courbes $\text{Log } D = f(1/T^\circ \text{ K})$, dont la pente permet le calcul de cette énergie. Sur chacun de ces sept diagrammes, qui représentent l'ensemble de nos résultats expérimentaux, on a porté en abscisse — $\text{Log } D$ et en ordonnée $1/T^\circ \text{ K}$; les échelles intérieures représentent en abscisse, les coefficients d'autodiffusion en $\text{cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ et en ordonnée les températures en degrés centigrades. Dans chaque figure, la diffusion du cation est représentée par des courbes en trait pointillé et celle de l'anion par des courbes en trait plein. La méthode employée pour déterminer le diamètre moyen des grains indiqué sur les graphiques a été décrite précédemment.

On va examiner tout d'abord chacun de ces graphiques et donner la loi de variation du coefficient de diffusion des deux ions antagonistes, dans chaque halogénure étudié mono- ou polycristallin, en fonction de la température. On étudiera ensuite en détail l'ensemble de ces résultats dans le chapitre II et le chapitre III.

Dans la figure 4, on a représenté les diagrammes relatifs à l'autodiffusion des deux ions antagonistes dans l'iodure, le bromure et le chlorure de potassium mono- et polycristallins. Toutes les détermina-

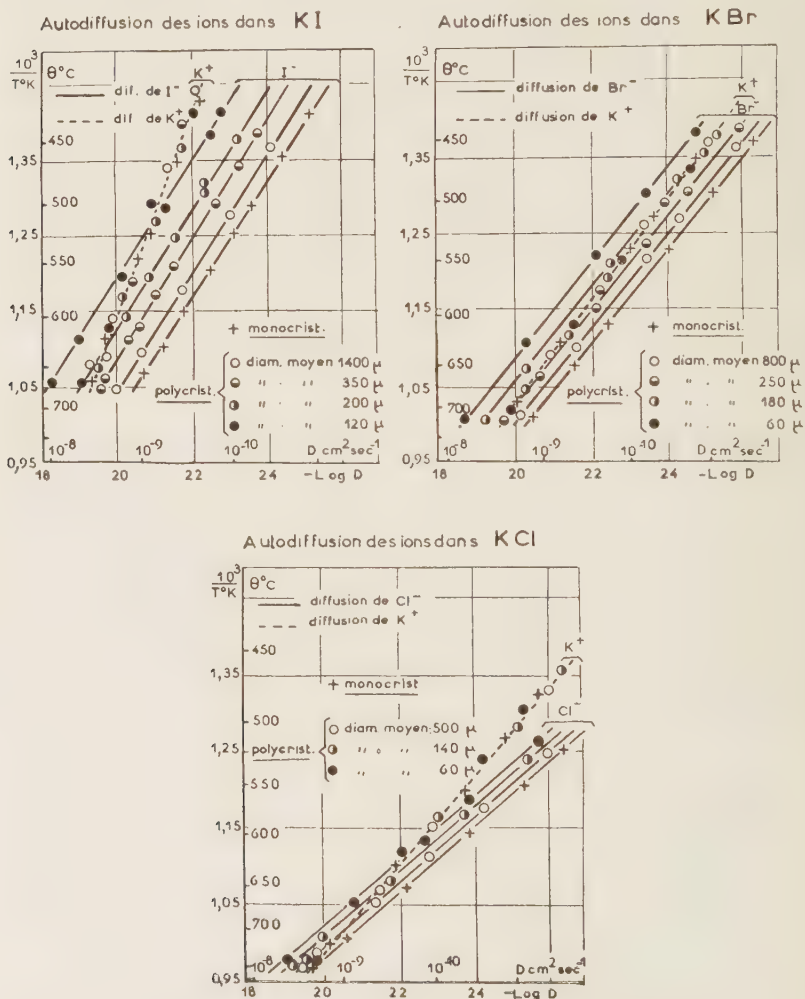


Fig. 4.

tions relatives à des échantillons monocristallins ont été faites en considérant la diffusion des ions perpendiculairement à la face de clivage (100). Le diagramme supérieur gauche représente l'autodiffusion des ions dans l'iodure de potassium ; les mesures ont été effectuées

entre 670° C et 415° C pour l'autodiffusion de l'ion potassium et entre 680° C et 440° C pour l'ion iode. *Le diagramme de droite* représente l'autodiffusion des ions dans le bromure de potassium, les mesures ont été faites entre 730° C et 440° C pour les deux ions. *Le diagramme inférieur* représente l'autodiffusion des deux ions dans le chlorure de potassium; les mesures ont été effectuées entre 755° C et 520° C pour l'ion chlorure et 755° C et 460° C pour l'ion potassium. Sur ces trois graphiques, les fonctions $\text{Log } D = f(1/T)$ sont linéaires pour tous les ions et quel que soit le milieu de diffusion. Il est donc possible de définir parfaitement une énergie d'activation d'autodiffusion, pour chacun des deux ions dans chaque composé étudié. On constate de plus, qu'à une température donnée et pour un halogénure donné, la vitesse de diffusion du cation K^+ reste la même, que l'on opère sur des échantillons mono- ou polycristallins. Par contre, dans les mêmes conditions, la vitesse de diffusion des anions (I^- , Br^- , Cl^-) s'accroît en passant du monocristal à des agrégats constitués de grains de plus en plus petits. Cet accroissement, pour une grosseur de grains donnée, augmente nettement du chlorure au bromure et à l'iodure de potassium. Cependant, dans un même halogénure, les courbes $\text{Log } D = f(1/T)$ relatives à l'anion restent parallèles entre elles quelle que soit la grosseur de grains; ce fait montre que l'énergie d'activation d'autodiffusion des anions est la même, que la diffusion s'effectue en mono- ou en polycristaux. Grâce à ces courbes, on peut calculer le terme de fréquence D_0 et l'énergie d'activation Q relatifs à l'autodiffusion des deux ions dans chaque composé étudié.

Iodure de potassium. — Pour l'autodiffusion de l'ion potassium, en mono- ou en polycristaux, et dans les limites de température adoptées (670° C, 415° C), on a : $D_{\text{KI}}^{\text{K}^+} = 10^{-8} \exp \left(-\frac{14\,800}{RT} \right)$.

Pour l'autodiffusion de l'ion iode dans des cristaux uniques entre 680° C et 440° C, on a : $D_{\text{KI}}^{\text{I}^-} = 1,2 \cdot 10^{-3} \exp \left(-\frac{25\,700}{RT} \right)$.

Lors de la diffusion dans les échantillons polycristallins, le terme $\exp \left(-\frac{25\,700}{RT} \right)$ reste le même; seul le coefficient D_0 augmente. Pour des grains de 120 μ , on a : $D_{\text{KI}(120\mu)}^{\text{I}^-} = 10 \cdot 10^{-3} \exp \left(-\frac{25\,700}{RT} \right)$.

Bromure de potassium. — Pour l'autodiffusion de l'ion potassium, en mono- ou polycristaux et dans les limites de températures adoptées (730° C, 440° C), on a : $D_{\text{KBr}}^{\text{K}^+} = 10^{-2} \exp \left(-\frac{29\,000}{RT} \right)$.

Pour l'autodiffusion de l'ion *bromure* dans des cristaux uniques et entre les mêmes températures, on a : $D_{\text{KBr}}^{\text{Br}^-} = 2 \cdot 10^{-2} \exp \left(- \frac{33\,000}{RT} \right)$.

Lors de la diffusion dans des échantillons polycristallins, le terme exponentiel reste le même ; seul le coefficient D_0 s'accroît. Pour des grains de 60 μ , on a : $D_{\text{KBr}(60\mu)}^{\text{Br}^-} = 10 \cdot 10^{-2} \exp \left(- \frac{33\,000}{RT} \right)$.

Chlorure de potassium. — Pour l'autodiffusion de l'ion *potassium*, en mono- ou polycristaux et dans les limites de température adoptées (755° C, 460° C), on a : $D_{\text{KCl}}^{\text{K}^+} = 4 \cdot 10^{-2} \exp \left(- \frac{34\,000}{RT} \right)$.

Pour l'autodiffusion de l'ion *chlorure*, dans des cristaux uniques et entre 755° C et 520° C, on a : $D_{\text{KCl}}^{\text{Cl}^-} = 10 \exp \left(- \frac{46\,000}{RT} \right)$.

Lors de la diffusion dans des échantillons polycristallins, le terme $\exp \left(- \frac{46\,000}{RT} \right)$ reste le même ; par contre, le coefficient D_0 s'accroît légèrement. Pour des grains de 60 μ , on a :

$$D_{\text{KCl}(60\mu)}^{\text{Cl}^-} = 22 \exp \left(- \frac{46\,000}{RT} \right).$$

∴

Dans la figure 5, on a représenté les diagrammes relatifs à l'autodiffusion des ions dans le chlorure de sodium mono- et polycristallin, le fluorure de potassium, le chlorure et le fluorure de césium ; l'étude de la diffusion dans ces trois derniers composés a eu lieu uniquement avec des agrégats polycristallins. *Le diagramme supérieur gauche* représente l'autodiffusion des ions dans le chlorure de sodium ; les déterminations ont été effectuées entre 790° C et 600° C pour l'autodiffusion de l'ion chlorure et entre 790° C et 555° C pour l'ion sodium. Les mesures relatives aux cristaux uniques ont été faites perpendiculairement au plan de clivage (100), mais aussi aux faces (110) et (111) ; on reviendra sur ces résultats dans le chapitre II relatif à l'étude de la diffusion dans les monocristaux. *Le diagramme supérieur droit* représente l'autodiffusion de l'ion potassium dans le fluorure de potassium polycristallin dans l'intervalle de température 840°-580° C. *Le graphique inférieur droit* représente l'autodiffusion de l'ion césium dans le fluorure de césium polycristallin entre 650° C et 480° C ; du fait de la forte hygroscopicité de ce composé, la détermination du diamètre moyen des grains n'a pu être réalisée avec précision et sur le diagramme, on a indiqué simplement l'aspect très différent des échantillons employés au point de vue de la grosseur de leurs cristaux. La détermination directe

de l'autodiffusion de l'ion fluorure dans ces deux derniers halogénures n'a pu être réalisée par suite de l'inexistence d'un isotope radioactif du fluor de période suffisamment longue. Enfin, le *diagramme inférieur gauche* représente l'autodiffusion des deux ions dans le chlorure de

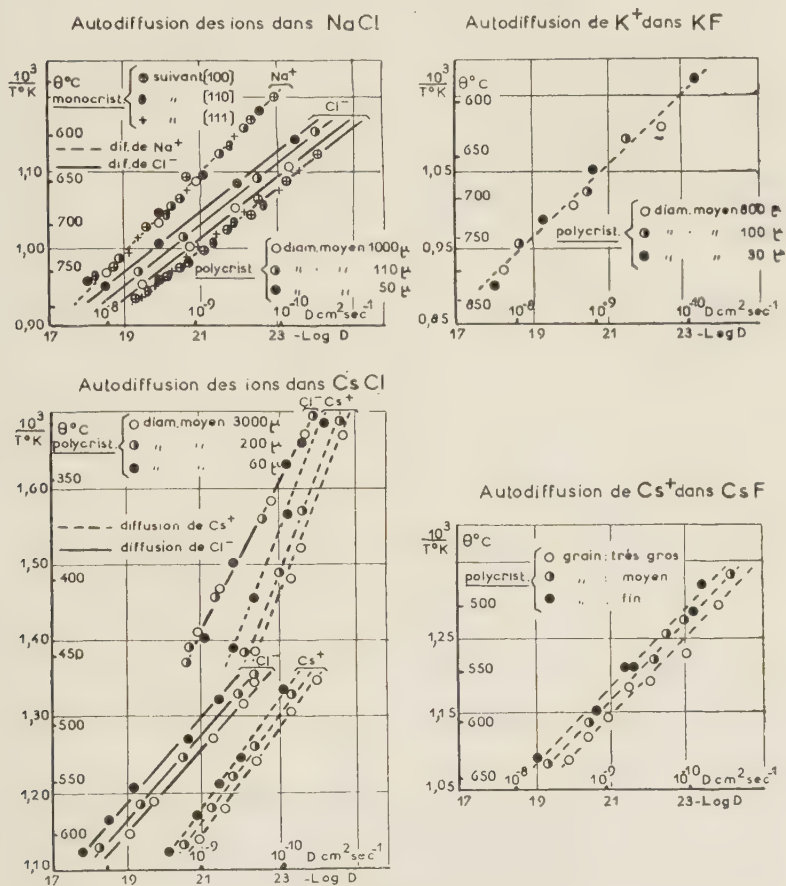


Fig. 5.

césium polycristallin. L'étude a porté sur les deux formes allotropiques de cet halogénure entre 620° C et 465° C où sa structure est du type NaCl (c. f. c.), puis entre 465° C et 310° C où elle est du type CsCl (c. c.). L'étude de la diffusion dans des monocristaux de ces trois derniers composés n'a pu être réalisée par suite de la difficulté technique de préparer au laboratoire de gros blocs monocristallins exempts de toutes

perturbations ; cependant, les déterminations effectuées sur des polycristaux constitués par de gros cristaux de 1 à 3 mm sont très proches de celles qui auraient pu être faites sur des cristaux uniques.

Sur ces quatre graphiques, les fonctions $\text{Log } D = f(1/T)$ sont encore linéaires ; il est donc possible de définir parfaitement une énergie d'activation d'autodiffusion pour chaque cas envisagé. On constate, de plus, qu'à une température donnée, *la vitesse de diffusion des cations Na^+ dans NaCl et K^+ dans KF reste la même, que l'on opère sur des échantillons mono- ou polycristallins*. Par contre, dans les mêmes conditions, *la vitesse de diffusion de l'anion Cl^- dans NaCl et dans CsCl (type NaCl) et du cation Cs^+ dans CsCl et CsF s'accroît, lorsque le diamètre moyen des grains constituant les agrégats polycristallins diminue* ; malgré cet accroissement, les courbes $\text{Log } D = f(1/T)$ relatives à la diffusion d'un ion dans un composé donné restent parallèles entre elles ; ce qui prouve que *les énergies d'activation d'autodiffusion sont les mêmes*. Grâce à ces courbes, on peut calculer le terme de fréquence D_0 et l'énergie d'activation Q relatifs à l'autodiffusion des ions dans chaque composé étudié.

Chlorure de sodium. -- Pour l'autodiffusion de l'ion sodium, en mono- ou en polycristaux, et dans les limites de température étudiées (790°C , 555°C), on a : $D_{\text{NaCl}}^{\text{Na}^+} = 0,5 \exp \left(-\frac{37\,000}{RT} \right)$.

Pour l'autodiffusion de l'ion chlorure dans des cristaux uniques entre 790°C et 600°C , on a : $D_{\text{NaCl}}^{\text{Cl}^-} = 110 \exp \left(-\frac{51\,400}{RT} \right)$.

Lors de la diffusion dans des échantillons polycristallins, le terme $\exp \left(-\frac{51\,400}{RT} \right)$ reste le même ; seul le coefficient D_0 s'accroît. Pour des grains de 50μ , on a : $D_{\text{NaCl}(50\mu)}^{\text{Cl}^-} = 330 \exp \left(-\frac{51\,400}{RT} \right)$.

Fluorure de potassium. -- Bien que nous n'ayons pas réalisé d'expérience sur la diffusion de l'ion potassium dans des cristaux uniques de fluorure de potassium, il est très probable qu'à une température donnée, celle-ci soit la même dans des échantillons poly- ou monocristallins. D'ailleurs aucune variation n'a été notée en fonction de la grosseur des grains des agrégats ; on a : $D_{\text{KF}}^{\text{K}^+} = 2 \exp \left(-\frac{41\,000}{RT} \right)$.

Chlorure de césium. -- Pour l'autodiffusion de l'ion césium, comme pour celle de l'ion chlorure, l'influence des surfaces intercrystallines est assez faible. Il est donc possible d'évaluer approximativement le terme de fréquence D_0 pour la diffusion de ces deux ions dans des

monocristaux de ce composé sous ses deux formes allotropiques.

Pour l'ion *césium* dans des monocristaux, on aurait :

Structure cubique à faces centrées (type NaCl), $t > 465^\circ \text{ C}$:

$$D_{\text{CsCl}}^{\text{Cs}^+} = 10^{-1} \exp \left(-\frac{32\,000}{RT} \right).$$

Structure cubique centrée (type CsCl), $t < 465^\circ \text{ C}$:

$$D_{\text{CsCl}}^{\text{Cs}^+} = 10^{-5} \exp \left(-\frac{16\,000}{RT} \right).$$

Lors de la diffusion dans des agrégats polycristallins, le terme exponentiel reste le même ; seul le coefficient D_0 augmente. Pour des grains de 60μ , on a :

Structure cubique à faces centrées, $t > 465^\circ \text{ C}$:

$$D_{\text{CsCl}(60\mu)}^{\text{Cs}^+} = 1,4 \cdot 10^{-1} \exp \left(-\frac{32\,000}{RT} \right).$$

Structure cubique centrée, $t < 465^\circ \text{ C}$:

$$D_{\text{CsCl}(60\mu)}^{\text{Cs}^+} = 2 \cdot 10^{-5} \exp \left(-\frac{16\,000}{RT} \right).$$

Pour la diffusion de l'ion *chlorure* dans des monocristaux, on aurait :

Structure cubique à faces centrées, $t > 465^\circ \text{ C}$:

$$D_{\text{CsCl}}^{\text{Cl}^-} = 0,7 \exp \left(-\frac{36\,000}{RT} \right).$$

Structure cubique centrée, $t < 465^\circ \text{ C}$:

$$D_{\text{CsCl}}^{\text{Cl}^-} = 1,3 \cdot 10^{-3} \exp \left(-\frac{20\,000}{RT} \right).$$

Pour cette dernière structure, la vitesse de diffusion de l'ion chlorure est la même, quelle que soit la grosseur des grains de l'échantillon polycristallin dans lequel la diffusion a lieu. Par contre, pour la structure cubique à faces centrées, elle s'accroît lorsque les grains deviennent de plus en plus petits, le terme exponentiel restant le même ; seul le coefficient D_0 augmente. Pour les grains de 60μ , on a :

Structure cubique à faces centrées, $t > 465^\circ \text{ C}$:

$$D_{\text{CsCl}(60\mu)}^{\text{Cl}^-} = 1,2 \exp \left(-\frac{36\,000}{RT} \right).$$

Fluorure de césium. — Comme dans le cas du fluorure de potassium, seules des expériences sur la diffusion du cation dans des agrégats

polycristallins ont été réalisées. Cependant, l'aspect des courbes obtenues avec des échantillons composés de grains de plus en plus fins, indique une influence notable des surfaces intercrystallines sur la vitesse de diffusion de l'ion césium. Pour des échantillons constitués par de gros cristaux et dans les limites de température étudiées (650° C, 480° C), on a : $D_{\text{CsF}}^{\text{Cs}^+}(\text{gros grains}) = 3,5 \exp\left(-\frac{38\,500}{RT}\right)$.

Pour la diffusion en monocristal, le terme exponentiel resterait le même et seul le coefficient de fréquence D_0 varierait légèrement ; on aurait approximativement : $D_{\text{CsF}}^{\text{Cs}^+} = 3 \exp\left(-\frac{38\,500}{RT}\right)$.

Précision des mesures.

La dispersion des valeurs des coefficients de diffusion autour des différentes courbes $\text{Log } D = f(1/T)$ contenues dans les figures 4 et 5 permet de se rendre compte de la précision de nos mesures. Dans les cas les plus défavorables, notamment pour le fluorure de potassium et le fluorure de césium, dont la manipulation est rendue difficile du fait de leur caractère hygroscopique, les valeurs de D s'écartent au maximum de 25 p. 100 des valeurs données par la courbe ; pour le chlorure de sodium, au contraire, l'écart n'est que de 10 p. 100 pour les points les plus défavorisés ; généralement, il est de l'ordre de 15 p. 100. Compte tenu de la dispersion des points expérimentaux sur les diagrammes $\text{Log } D = f(1/T)$, on peut déterminer aussi la précision sur la détermination des énergies d'activation et des termes de fréquence ; ces résultats seront donnés lors de l'étude générale de la diffusion dans les monocristaux, dans le prochain chapitre.

CHAPITRE II

Étude de l'autodiffusion des ions dans les halogénures alcalins monocristallins.

Observations générales. — Après quelques observations fondamentales se rapportant à l'ensemble de nos résultats, nous examinerons successivement l'étude de l'autodiffusion des ions dans les halogénures de potassium (fluorure, chlorure, bromure et iodure de potassium) et l'étude de l'autodiffusion des ions dans les chlorures alcalins (chlorure de sodium, chlorure de potassium et chlorure de césium) ⁽¹⁷⁾. Dans

(17) J.-F. LAURENT et J. BENARD, *J. Phys. Chem. Solids*, 1957, **3**, 7.

chacune de ces séries ayant un ion commun, nous examinerons les diverses énergies d'activation obtenues en fonction des constantes des différents composés étudiés. Bien qu'aucune détermination n'ait été réalisée sur des cristaux uniques de fluorure de potassium, de fluorure et de chlorure de césium, les valeurs données dans le chapitre précédent seront prises en considération, nous discuterons, par ailleurs, de leur validité dans le chapitre III.

Les différentes valeurs des énergies d'activation d'autodiffusion obtenues, ainsi que les termes de fréquence D_0 correspondants sont groupés sur un tableau. Les incertitudes indiquées dans ce tableau, correspondent à la dispersion des points expérimentaux sur les diagrammes $\text{Log } D = f(I/T)$; elles sont calculées en traçant les courbes passant par les points les plus défavorables; si les énergies d'activation sont définies en général avec une bonne précision, les termes de fréquence ne représentent que des ordres de grandeur :

Sel	$D_0 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$		Q cal/ion	
	Anion	Cation	Anion	Cation
KI. . . .	$(1,2 \pm 0,5) 10^{-3}$	$(1 \pm 0,5) 10^{-5}$	$25\ 700 \pm 700$	$14\ 800 \pm 700$
KBr	$(2 \pm 0,4) 10^{-2}$	$(1 \pm 0,3) 10^{-2}$	$33\ 000 \pm 500$	$29\ 000 \pm 1\ 000$
KCl	10 ± 5	$(4 \pm 2) 10^{-2}$	$46\ 000 \pm 700$	$34\ 000 \pm 1\ 000$
KF.		$2 \pm 1,5$		$41\ 000 \pm 2\ 000$
NaCl	110 ± 40	$0,5 \pm 0,3$	$51\ 400 \pm 600$	$37\ 000 \pm 1\ 000$
CsCl (c. f. c.).	$0,7 \pm 0,6$	$(1 \pm 0,8) 10^{-1}$	$36\ 000 \pm 2\ 000$	$32\ 000 \pm 2\ 000$
CsCl (c. c.) .	$(1,3 \pm 0,5) 10^{-3}$	$(1 \pm 0,5) 10^{-5}$	$20\ 000 \pm 700$	$16\ 000 \pm 1\ 000$
CsF		3 ± 2		$38\ 500 \pm 2\ 500$

Toutes les mesures d'autodiffusion effectuées sur les cristaux uniques des composés étudiés ont été faites dans une direction perpendiculaire aux faces de clivage (100). Or, nous avons vérifié (4) que la

vitesse de migration des ions dans des cristaux uniques de chlorure de sodium est la même dans toutes les directions cristallographiques. Le diagramme supérieur gauche de la figure 5 représente les expériences qui ont conduit à cette conclusion. On peut penser qu'il en est de même pour les autres halogénures alcalins étudiés; d'ailleurs, les mesures effectuées sur des échantillons polycristallins s'accordent parfaitement avec celles effectuées sur des cristaux uniques, notamment dans le cas de la diffusion du cation (K^+ , Na^+) où elle est identique dans les deux cas.

..

L'examen du tableau ci-dessus et des figures 4 et 5 dans lesquelles sont rassemblés tous les résultats expérimentaux, suggère, à première vue, quelques observations fondamentales :

a) *A une température donnée, et dans tous les composés étudiés, à l'exclusion du chlorure de césium, les cations diffusent plus vite que les anions*; le rapport de leur vitesse de diffusion, $D_{\text{cation}}/D_{\text{anion}}$, augmente d'autre part très vite lorsque la température diminue. Ce phénomène confirme le fait bien connu que la conductibilité électrique à basse température correspond presque exclusivement à la migration des cations. Cependant, pour des températures relativement voisines du point de fusion, la vitesse de diffusion de l'anion n'est nullement négligeable vis-à-vis de celle du cation. En effet, dans les composés dans lesquels nous avons étudié l'autodiffusion des deux ions, on peut repérer sur les diagrammes $\text{Log } D = f(1/T)$ les températures T_M au-dessous desquelles la vitesse de diffusion de l'anion est 10 fois plus petite que celle du cation, on trouve les résultats suivants :

Halogénure. .	KI	KBr	KCl	NaCl
T_M	500° C	?	470° C	650° C
T_f	693° C	748° C	768° C	803° C
T_f : Température de fusion.				

Dans le cas du bromure de potassium, les coefficients de diffusion restent très voisins l'un de l'autre et à la limite de notre diagramme à 420° C, la vitesse de diffusion du cation est seulement 3,5 fois plus grande que celle de l'anion. Il semble donc que toute interprétation

des mesures de conductivité ionique dans ces zones étendues de température doit tenir compte non seulement de la diffusion des cations, comme il est généralement admis ⁽²⁾ ⁽¹⁸⁾, mais aussi de celle des anions. Il est à noter cependant que, dans le cas du chlorure de sodium sur lequel ont été faites la plupart des études en vue de comparer la conductibilité ionique et l'autodiffusion des cations ⁽²⁾ ⁽³⁾, la diffusion de l'anion devient rapidement très petite vis à-vis de celle du cation.

De plus, en extrapolant les courbes $\text{Log } D = f(1/T)$ au point de fusion T_f de chaque composé, on trouve des coefficients de diffusion très semblables pour les deux ions :

Sel	$D_X^{T_f} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$	$D_{X^+}^{T_f} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$
KCl	3.10^{-9}	3.10^{-9}
KBr	$2,5.10^{-9}$	4.10^{-9}
KI	2.10^{-9}	5.10^{-9}
NaCl	5.10^{-9}	13.10^{-9}
NaBr	$4,5.10^{-9}$ ⁽¹⁰⁾	15.10^{-9} ⁽²⁾

D'après les chiffres précédents, dans les halogénures alcalins qui sont des composés purement ioniques, les coefficients d'autodiffusion des deux ions, à des températures proches du point de fusion sont du même ordre de grandeur. Il ne semble pas que cette propriété puisse s'étendre aux halogénures dans lesquels le mode de liaison n'est pas purement ionique. Ainsi, dans le cas des halogénures d'argent, à des températures proches du point de fusion, la vitesse de diffusion du cation est supérieure à celle des différents anions d'un facteur de l'ordre de 10^3 .

Sel	$D_X^{T_f} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$	$D_{X^+}^{T_f} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$
AgCl ⁽¹⁹⁾	$1,5.10^{-9}$	3.10^{-6}
AgBr ⁽²⁰⁾	1.10^{-9}	6.10^{-6}

b) Dans tous les composés étudiés et dans le domaine de température exploré, l'énergie d'activation Q et le terme de fréquence D_0

⁽¹⁸⁾ G. TUBANDT, Z. Elektrochem, 1924, **31**, 84 ; Handbuch der Experimental physik. 1926, Part. I, Leipzig Akd. Verlag.

⁽¹⁹⁾ W. D. COMPTON et R. J. MAURER, J. Phys. Chem. Solids, 1956, **1**, 191.

⁽²⁰⁾ A. N. MURIN, Conférence Internationale sur les Radioisotopes dans la Recherche Scientifique, Paris, 1957 (sous presse).

du processus d'autodiffusion des anions sont toujours supérieurs à ceux des cations.

c) Dans tous les composés étudiés, dans le domaine de température exploré, et pour tous les ions, les courbes $\text{Log } D = f(1/T)$ sont des droites et ne présentent pas de cassure comme le montrent certains auteurs ⁽²⁾ ⁽⁵⁾ et le laissent présumer les courbes de conductibilité ⁽²¹⁾. Ceci est dû au domaine de température que l'on a exploré ; la cassure sur les courbes de diffusion $\text{Log } D = f(1/T)$ apparaît à des températures inférieures aux températures étudiées.

∴

Dans cette étude, on supposera que la migration d'un ion d'une position normale du réseau à une position équivalente s'effectue comme il est généralement admis dans le cas des halogénures alcalins ⁽²²⁾ par un mécanisme utilisant les défauts de Schottky ⁽²³⁾.

La discussion des résultats se fera en considérant d'une part les halogénures de potassium et d'autre part les chlorures alcalins.

Série des halogénures de potassium. — Cette étude a porté, comme il a été dit plus haut, sur le fluorure, le chlorure, le bromure et l'iodure de potassium. Nous nous sommes proposé, en premier lieu, de comparer dans cette série les énergies d'activation d'autodiffusion Q , d'une part, du cation commun K^+ et, d'autre part, des différents anions ⁽²⁴⁾.

Lorsqu'un ion se déplace dans le réseau, d'une position normale à la position lacunaire la plus proche, il doit franchir une barrière de potentiel ; ce franchissement suppose la rupture au moins partielle des liaisons qu'il échangeait avec ses voisins dans sa position initiale. Si l'on admet que ces liaisons sont purement électrostatiques, leur énergie doit être en première approximation proportionnelle à l'inverse de la distance d qui sépare les centres de gravité de deux ions antagonistes contigus. Il semblait donc *a priori* intéressant d'étudier dans la série des sels de potassium la variation de Q en fonction de $1/d$, pour les différents ions. A cet effet, on a représenté sur le *diagramme supérieur* (a) de la figure 6 les variations des énergies d'activation de diffusion Q des différents ions en fonction de l'inverse de la distance d qui sépare les centres de gravité des deux ions antagonistes ; les valeurs de d relatives à chaque halogénure sont calculées en additionnant les rayons ioniques des ions constituants.

⁽²¹⁾ W. LEHFELDT, Z. Phys., 1933, **85**, 717.

⁽²²⁾ N. F. MOTT et R. GURNEY, *Electronic Processes in Ionic Crystals*, Oxford, Univ. Press, 1940.

⁽²³⁾ W. SCHOTTKY, Z. Phys. Chem., 1935, **29 B**, 335.

⁽²⁴⁾ J.-F. LAURENT et J. BÉNARD, Bull. Soc. Chim., 1957, **4**, 457.

La courbe 2 en trait pointillé de ce diagramme se rapporte à la variation de l'énergie d'activation Q^+ du cation K^+ commun, la courbe 1 en trait plein à celle Q^- des différents anions, I^- , Br^- , Cl^- , F^- . On

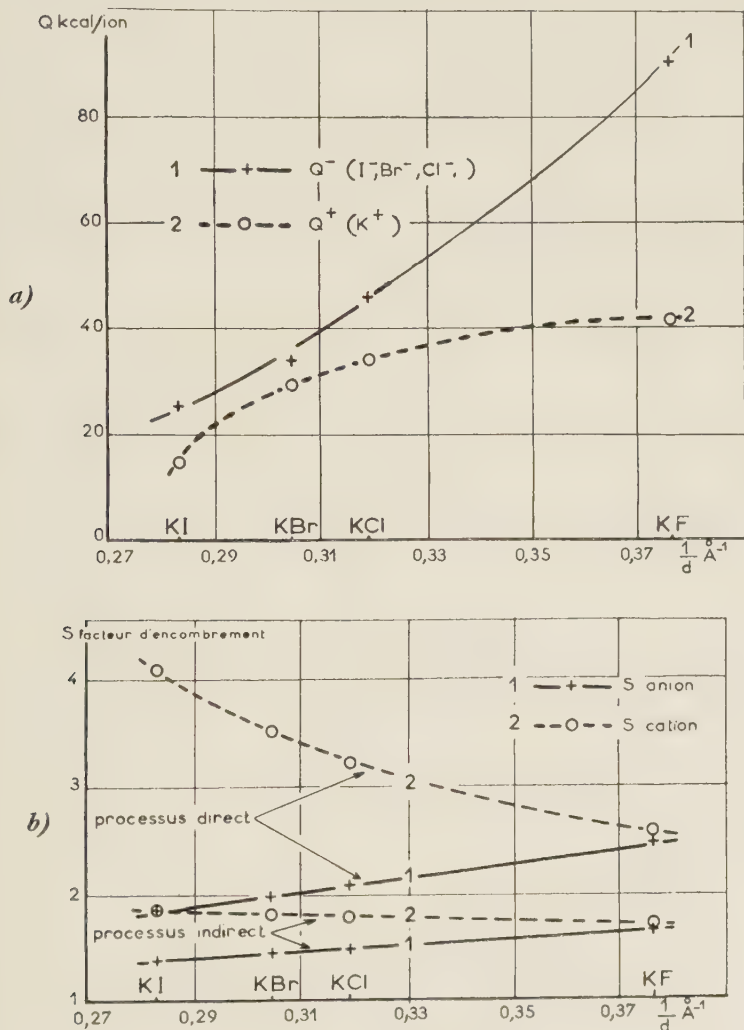


Fig. 6. — *Diagramme a* : Variation de l'énergie d'activation d'autodiffusion des ions en fonction des énergies de Coulomb relatives à chaque couple d'ions des différents composés. — *Diagramme b* : Variation du facteur d'encombrement des ions pour les mécanismes de diffusion direct et indirect en fonction de l'inverse de la distance interionique des différents composés.

notera que la valeur $Q_{KF}^{F-} = 90\,000 \pm 10\,000$ cal/ion, figurant sur cette courbe, a été obtenue par extrapolation ; la mesure directe de la diffusion de l'ion fluorure n'étant pas réalisable par la méthode des traceurs radioactifs. Bien que cette extrapolation entraîne une incertitude appréciable pour la valeur annoncée, on montrera, par la suite, que cette dernière s'intègre bien dans l'ensemble de nos résultats. Les courbes ainsi obtenues indiquent que *les énergies d'activation du processus de diffusion du cation et des anions diminuent, dans cette série, lorsque le rayon de l'anion s'accroît*. Cette variation correspond donc bien à un relâchement des forces de liaison à mesure que le volume de l'ion négatif augmente. De plus, elle est en bon accord avec le sens de la variation des termes de fréquence D_0 qui diminuent aussi très rapidement lorsque le rayon de l'anion s'accroît (voir tableau récapitulatif page 23).

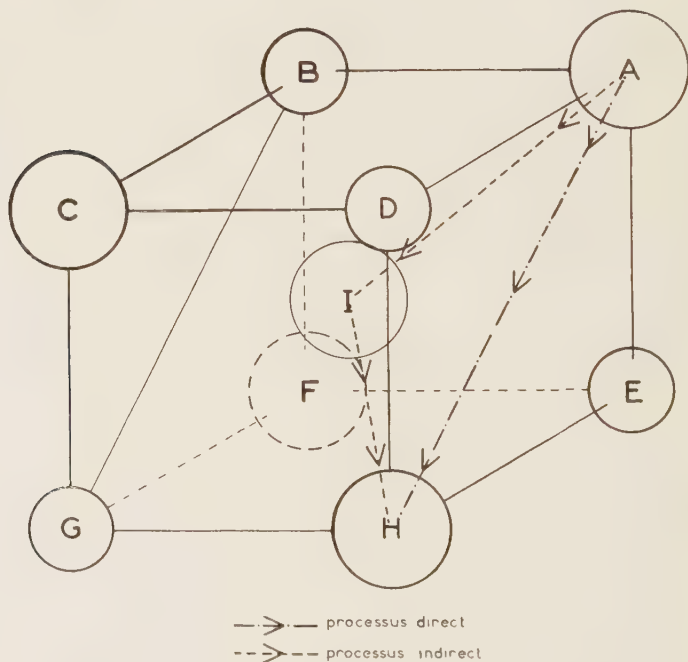


Fig. 7. — Représentation simplifiée du réseau cristallin montrant les deux mécanismes principaux de diffusion des ions.

Les courbes 1 et 2 de la figure 6a ne sont pas des droites et présentent des courbures opposées. Il est possible d'expliquer l'allure de ces courbes en considérant l'encombrement de l'espace réticulaire qui se conjugue à l'action des forces de liaison pour entraver le déplacement

des ions. Pour passer d'une position d'équilibre à la position d'équilibre contiguë supposée libre, l'ion diffusant doit s'élever transitoirement à un état d'énergie qui correspond au maximum de la barrière de potentiel qu'il doit franchir. En simplifiant à l'extrême, on peut penser que cet accroissement d'énergie résulte du développement des forces de répulsion lors du passage de l'ion à travers son entourage d'ions antagonistes. Ces forces dépendent à la fois de la dimension de l'ion migrateur et de l'espace dont celui-ci disposerait pour effectuer son déplacement élémentaire en l'absence de toute déformation. Elles peuvent être représentées par une expression de la forme $S = \frac{r_1}{\Sigma}$, dans

laquelle r_1 est le rayon ionique de l'ion diffusant et Σ une fonction simple de la géométrie du réseau ; *S sera appelé facteur d'encombrement et ses forces supplémentaires seront d'autant plus faibles que S sera plus petit.* Dans les systèmes étudiés un ion occupant initialement une position A (fig. 7) peut aller occuper une position vacante et équivalente H du réseau par deux voies principales ; il peut d'une part, se rendre directement de A en H, ce qui l'oblige à passer entre les deux ions antagonistes D et E (*mécanisme direct*) ; il peut d'autre part, emprunter un chemin détourné en occupant intermédiairement la position interstitielle I, ce qui l'oblige cette fois à passer successivement entre les ions antagonistes D, B, E et D, G, E (*mécanisme indirect*). Dans chaque cas, le facteur d'encombrement S a été calculé : pour le mécanisme indirect : $\Sigma = \frac{d\sqrt{6}}{3} - r_2$; pour le méca-

nisme direct, on a : $\Sigma = \frac{d\sqrt{2}}{2} - r_2$, r_2 étant le rayon ionique de l'ion antagoniste à l'ion diffusant. Dans tous les cas, le processus direct est caractérisé par un facteur d'encombrement supérieur au processus indirect puisque $\frac{d\sqrt{2}}{2} - r_2 > \frac{d\sqrt{6}}{3} - r_2$. On a indiqué sur le tableau ci-après les valeurs de S calculées pour chacun des deux mécanismes :

Sel	S anion diffusant		S cation diffusant	
	Processus direct	Processus indirect	Processus direct	Processus indirect
KF	2,43	1,60	2,51	1,62
KCl. . . .	2,04	1,46	3,25	1,75
KBr. . . .	1,95	1,43	3,50	1,80
KI	1,86	1,39	4,05	1,85

Dans le *diagramme b de la figure 6*, on a porté les différentes valeurs de S ainsi calculées pour les deux mécanismes de diffusion en fonction de $1/d$. Les courbes 2 en trait pointillé correspondent à la diffusion du cation et les courbes 1 en trait plein à celle des anions. Ces courbes montrent que, lorsque l'on passe de l'iodure au fluorure de potassium, le facteur d'encombrement diminue pour la diffusion du cation et augmente pour celle de l'anion et ceci, quel que soit le mécanisme envisagé.

Les remarques précédentes permettent d'expliquer l'allure des courbes $Q^+ = f(1/d)$ et $Q^- = f(1/d)$ représentées sur la figure 6a. En effet, on peut penser, en simplifiant à l'extrême, que la barrière de potentiel que doit franchir un ion pour se déplacer, pourrait s'exprimer par la somme de deux variables concomitantes; d'une part un terme représentant la rupture au moins partielle des liaisons de l'ion qui va diffuser avec ses voisins, donc un terme approximativement proportionnel aux énergies de Coulomb, c'est-à-dire à $1/d$; d'autre part, un second terme représentant les entraves du réseau, terme nullement proportionnel à $1/d$. Dans le cas de l'autodiffusion du cation commun K^+ , le terme relatif à la rupture des liaisons s'accroît linéairement en fonction de $1/d$ en passant de l'iodure au fluorure de potassium; par contre, le terme relatif à l'encombrement du réseau diminue et diminue non linéairement en fonction de $1/d$. En conséquence, la représentation de Q^+ , approximativement somme de deux expressions l'une augmentant et l'autre diminuant en fonction de $1/d$ ne sera pas une droite et s'en écartera vers des valeurs de Q^+ plus faibles que celles auxquelles on aurait pu s'attendre. Ce raisonnement est pleinement justifié par nos expériences (figure 6a, courbe 2). Dans le cas de l'autodiffusion des différents anions, le terme relatif à la rupture des liaisons, aussi bien que le terme relatif à l'encombrement du réseau s'accroissent en fonction de $1/d$ en passant de l'iodure au fluorure de potassium, aussi la représentation de Q^- approximativement somme de deux expressions croissantes l'une linéairement et l'autre non linéairement en fonction de $1/d$, ne sera pas une droite et s'en écartera vers des valeurs de Q^- plus élevées que celles auxquelles on aurait pu s'attendre. Ce raisonnement se trouve lui aussi justifié par la courbe 1 de la figure 6a. *La notion d'encombrement permet donc d'expliquer d'une manière très satisfaisante l'allure des courbes représentant Q^+ et Q^- en fonction des énergies de Coulomb relatives à chaque composé étudié.* Cependant, il faut remarquer que cette notion ne peut s'appliquer qu'à la comparaison du déplacement d'ions de même polarité. *La seule considération des rayons ioniques ne permet pas, en effet, d'expliquer la grande différence de mobilité des ions négatifs et des ions positifs.* On peut donc penser que dans le mécanisme de leur diffusion, interviennent, en dehors de la dimension et de la polarisabilité, des facteurs plus spécifiquement liés à la différence de polarité.

RELATIONS ENTRE L'AUTODIFFUSION ET LA DÉFORMATION PLASTIQUE. — Il est possible de relier les énergies d'activation des processus d'autodiffusion des ions aux énergies à mettre en jeu pour provoquer la déformation plastique du réseau. Les échantillons polycristallins des différents composés étudiés, que l'on utilise pour nos mesures, sont obtenus par frittage. Cette opération se divise en deux parties : premièrement, obtention de pastille par compression de la poudre et deuxièmement frittage proprement dit, c'est-à-dire chauffage de cette pastille. La compacité de l'échantillon finalement obtenu dépend surtout de la compa-

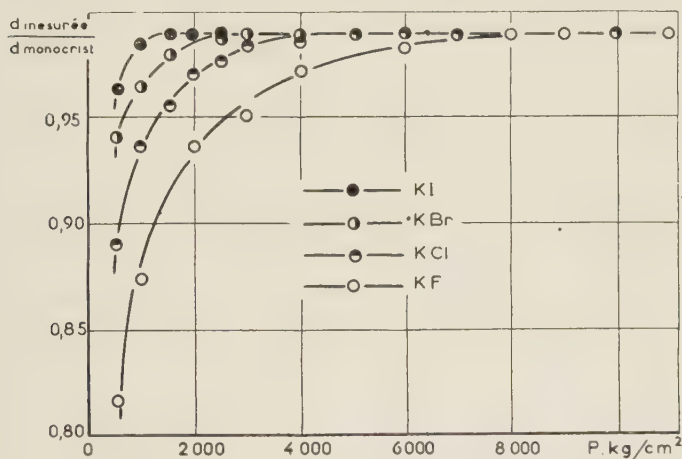


Fig. 8. — Variation du rapport d_1/d_2 en fonction de la pression de compression des poudres des différents halogénures (d_1 : densité apparente de la pastille comprimée ; d_2 : densité du monocristal).

cité de la pastille simplement comprimée ; c'est pourquoi, nous avons étudié la variation de la densité apparente de ces pastilles en fonction de la pression de compression. La figure 8 représente les variations du rapport de la densité mesurée de la pastille comprimée à la densité du monocristal du même halogénure en fonction de la pression de compression P exprimée en kg/cm^2 . Les mesures de densité sont effectuées, soit simplement en pesant et en déterminant les dimensions de la pastille avec un micromètre au $1/100$ de millimètre, soit par pycnométrie ou par poussée hydrostatique pour les pastilles déjà très compactes. L'examen de la figure 8 montre qu'au-delà d'une certaine pression minimum ($P_{\min}$), le rapport des densités se stabilise aux environs de 0,990-0,995. Il faut noter cependant qu'en opérant avec des pastilles plus minces de l'ordre de 1 mm d'épaisseur au lieu de 5 mm, ce rapport peut atteindre l'unité. La pression $P_{\min}$ qu'il faut exercer sur un

agrégat polycristallin pour atteindre le rapport le plus élevé de la densité mesurée à la densité du monocristal, représente l'effort minimum à fournir, pour que les espaces vides existant entre les grains se trouvent totalement comblés à la faveur du glissement plastique des plans réticulaires. Cette pression $P_{\min}$ atteint les valeurs suivantes pour chaque halogénure :

Halogénure . .	KI	KBr	KCl	KF
$P_{\min}$ kg/cm ² . .	1 300	2 700	4 300	8 000

Il semble que ces valeurs très différentes les unes des autres peuvent être reliées aux caractéristiques des processus d'autodiffusion. Le glissement des plans réticulaires les uns par rapport aux autres s'effectue par des déplacements de dislocations qui mettent en jeu un mouvement simultané et coopératif des deux ions antagonistes. On peut penser que ce déplacement s'effectue par un mécanisme analogue à celui de l'autodiffusion des ions, les dislocations avançant par suite d'un saut coopératif des deux ions antagonistes. En conséquence, il doit exister une relation simple entre l'énergie nécessaire à ce déplacement simultané et la pression minimum qui permet par un mouvement de ces dislocations de boucher tous les espaces vides existant entre les grains. L'énergie correspondante au déplacement coopératif de deux ions antagonistes est égale à la somme des énergies relatives au déplacement individuel de chaque ion ; elle prend pour chaque composé les valeurs suivantes :

Halogénure . .	KI	KBr	KCl	KF
$Q^+ + Q^-$ kcal/ion.	40,5	62	80	131

Sur la figure 9 on a représenté les variations de $P_{\min}$ en fonction de la somme $Q^+ + Q^-$. L'examen de cette figure montre qu'effectivement les valeurs de $P_{\min}$ sont proportionnelles à celles de $Q^+ + Q^-$. On peut remarquer en particulier que la valeur de $Q^+ + Q^-$ relative au fluorure de potassium prise égale à 131 kcal/ion et dont l'un des composants (Q^-) a été déterminé par extrapolation s'intègre bien dans ces résultats.

Il est d'autre part intéressant de relier $P_{\min}$ aux énergies de liaison coulombiennes exprimées en fonction de $1/d$. Nous avons représenté

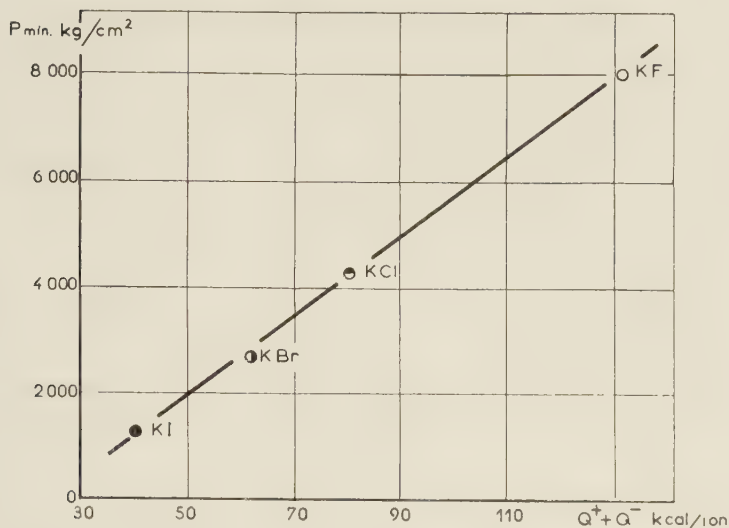


Fig. 9. — Variation de la somme des énergies d'activation d'autodiffusion des deux ions de chaque sel en fonction de la pression $P_{\min}$.

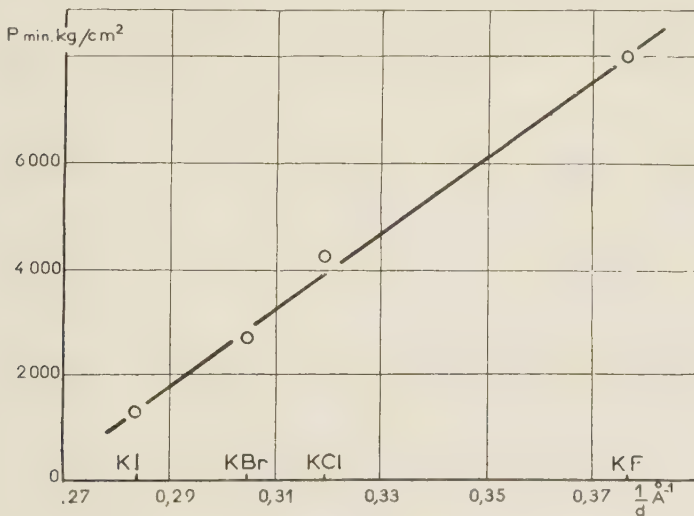


Fig. 10. — Variation de la pression $P_{\min}$ en fonction des énergies de Coulomb relatives à chaque couple d'ions des différents composés.

sur la figure 10 les variations de $P_{\min}$ en fonction de $1/d$. L'examen de la courbe montre que cette fonction est linéaire, ce qui se justifie, si l'on admet que $P_{\min}$ représente l'effort minimum nécessaire pour rompre les

liaisons qui s'opposent au glissement des plans réticulaires les uns par rapport aux autres.

RELATION ENTRE LA SOMME $Q^+ + Q^-$ ET L'ÉNERGIE DE LIAISON, L'ÉNERGIE RÉTICULAIRE, LE POINT DE FUSION. — L'étude précédente a montré que $P_{\min}$ est une fonction linéaire de $1/d$ et de la somme $Q^+ + Q^-$; il en résulte que la somme $Q^+ + Q^-$ est aussi une fonction linéaire de $1/d$; ce que confirme la figure 11 dans laquelle se trouve représentée la

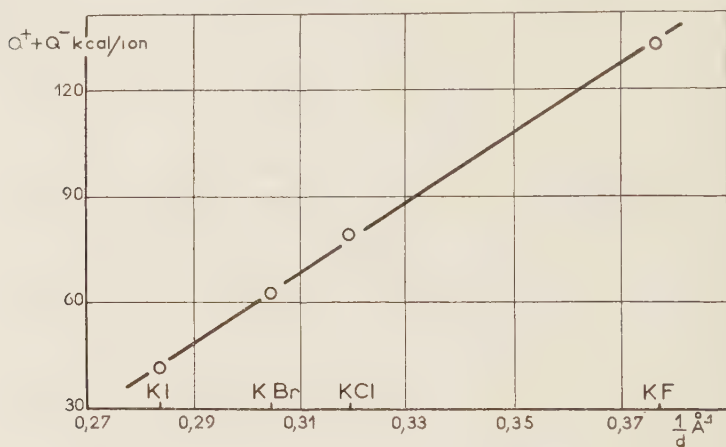


Fig. 11. — Variation de la somme des énergies d'autodiffusion des ions dans chaque halogénure ($Q^+ + Q^-$) en fonction des énergies de Coulomb relatives à chaque couple d'ions des différents composés.

variation de $Q^+ + Q^-$ en fonction de $1/d$. On peut se demander pourquoi la somme $Q^+ + Q^-$ est une fonction linéaire de $1/d$ alors que Q^+ et Q^- pris séparément ne sont pas proportionnels à $1/d$ (voir courbes 1 et 2 du diagramme 6a). Cette particularité n'est cependant pas surprenante, si l'on tient compte du fait que les écarts à la linéarité des courbes 1 et 2 proviennent de l'intervention d'un facteur d'encombrement S , qui entraîne des corrections de sens opposé pour les anions et pour les cations. Ceci apparaît dans les valeurs de la somme $S^+ + S^-$ qui sont indiquées dans le tableau suivant; la constance de cette somme est particulièrement bonne pour le processus indirect.

Halogénure.	KI	KBr	KCl	KF
Processus direct $S^+ + S^-$. .	4,94	5,29	5,45	5,91
Processus indirect $S^+ + S^-$. .	3,22	3,21	3,23	3,24

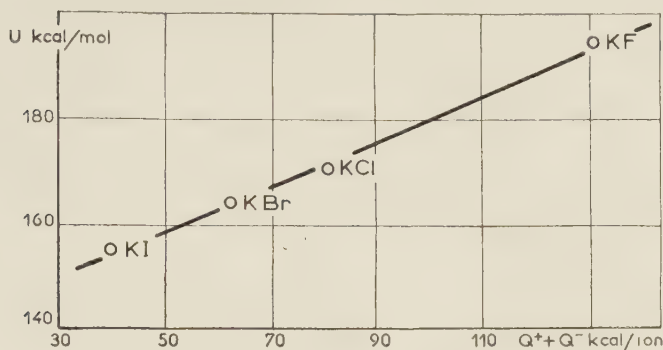


Fig. 12. — Variation de la somme ($Q^+ + Q^-$) en fonction de l'énergie réticulaire des différents composés.

Nous avons également représenté sur une courbe la variation de l'énergie réticulaire des halogénures de potassium en fonction de la somme $Q^+ + Q^-$ (fig. 12). Les valeurs des énergies réticulaires relatives à chaque composé sont celles calculées par D. F. C. Morris à partir des données expérimentales, par le cycle de Born-Haber ⁽²⁵⁾, elles sont d'ailleurs peu différentes des énergies calculées théoriquement par Huggins ⁽²⁶⁾.

Halogénure.	KI	KBr	KCl	KF
U kcal/mol d'après D. F. C. Morris ⁽²⁵⁾	156	165	171	195

L'examen de la figure 12 montre que les énergies réticulaires sont une fonction linéaire de $Q^+ + Q^-$. Ce résultat n'est pas essentiellement différent du précédent, étant donné que, dans l'évaluation des énergies réticulaires des halogénures alcalins, la contribution de l'énergie de Coulomb est prépondérante.

Enfin, nous avons tracé sur un diagramme la variation de la température de fusion de chaque composé en fonction de la somme $Q^+ + Q^-$ (fig. 13). L'examen de la figure montre que cette variation est elle aussi linéaire. Ce résultat n'est pas surprenant, si l'on songe que la fusion

⁽²⁵⁾ D. F. C. MORRIS, *Act. Cryst.*, 1956, **9**, 197.

⁽²⁶⁾ M. L. HUGGINS, *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 143.

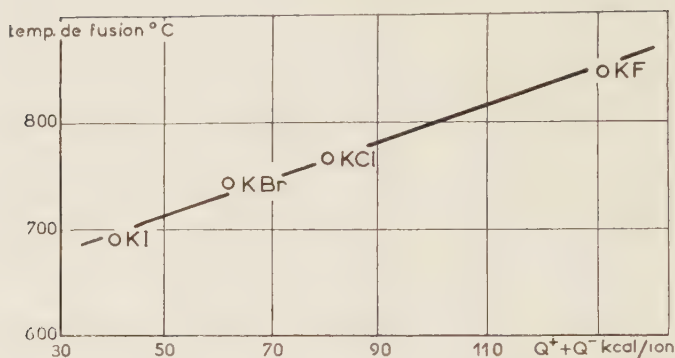


Fig. 13. — Variation de la somme des énergies d'activation d'autodiffusion des deux ions des différents halogénures en fonction de leur température de fusion.

d'un sel comporte, à l'origine, la rupture *simultanée* des liaisons existant entre les différents ions constituant l'édifice cristallin.

On remarque que la valeur de $Q_{KF}^- = 90\,000$ cal/ion déterminée par extrapolation de la courbe 2 de la figure 6a s'intègre parfaitement dans l'ensemble des résultats expérimentaux et de leur interprétation.

Série des chlorures alcalins. — L'étude a porté sur le chlorure de sodium, le chlorure de potassium et le chlorure de césium. Par suite de l'existence du point de transformation du chlorure de césium vers 465°C deux séries de valeurs ont été obtenues pour ce sel, l'une se rapportant à la variété cubique centrée de basse température et l'autre à la variété cubique à faces centrées à haute température. Seules les valeurs relatives à cette dernière variété, dont la structure est identique à celle des autres chlorures étudiés ici, seront prises en considération pour l'étude de cette série. Les valeurs relatives à la variété de basse température et l'étude au voisinage du point de transformation seront examinées à la fin de ce chapitre.

L'exposé sera identique à celui envisagé au paragraphe précédent. Nous comparerons en premier lieu les énergies d'activation d'autodiffusion Q , d'une part, pour l'anion commun Cl^- et, d'autre part, pour les différents cations (Na^+ , K^+ , Cs^+), en étudiant les variations de Q^+ et de Q^- en fonction des énergies de Coulomb. A cet effet, nous avons représenté, sur le *diagramme supérieur a de la figure 14*, les variations des énergies d'activation d'autodiffusion Q des différents ions en fonction de l'inverse de la distance d qui sépare les centres de gravité

des deux ions antagonistes. La courbe 1 (en trait plein) de ce diagramme se rapporte à la variation de l'énergie d'activation Q^- de l'anion commun Cl^- , la courbe 2 (en trait pointillé) à celle Q^+ des différents

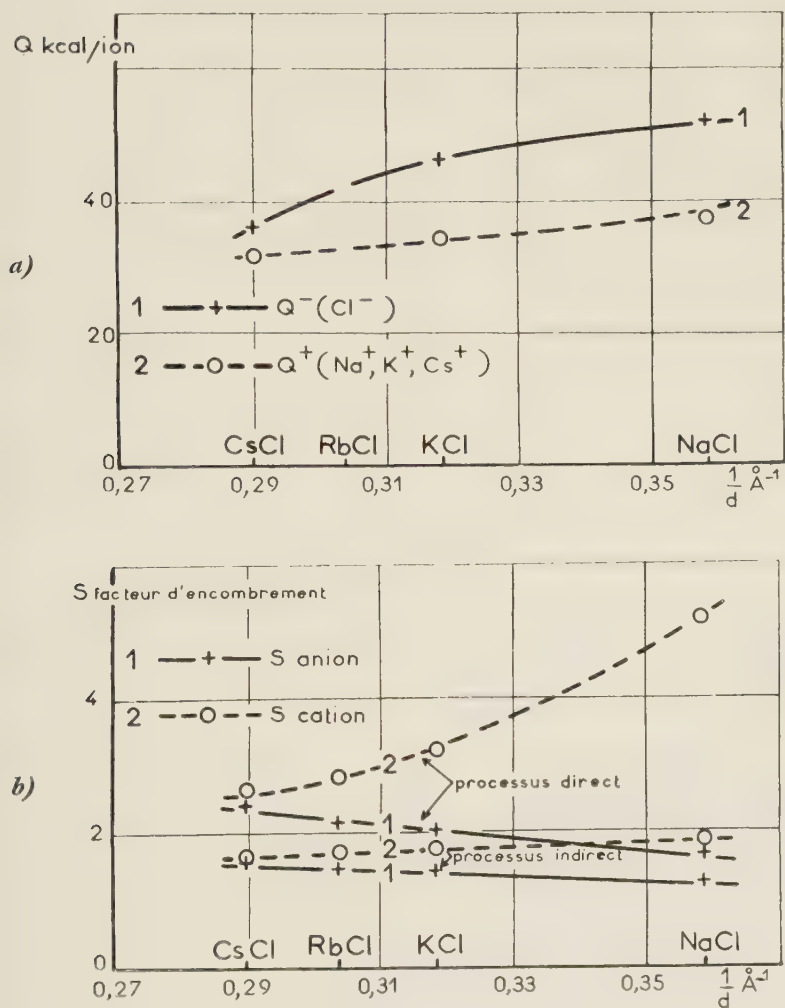


Fig. 14. — Diagramme a : Variation de l'énergie d'activation d'autodiffusion des ions en fonction des énergies de Coulomb relatives à chaque couple d'ions des différents composés. — Diagramme b : Variation du facteur d'encombrement des ions pour les mécanismes de diffusion direct et indirect en fonction de l'inverse de la distance interionique des différents composés.

cations (Na^+ , K^+ , Cs^+). On remarque de suite que par interpolation de ces courbes, on peut évaluer avec précision les énergies d'activation relatives au chlorure de rubidium, dont l'étude n'a pu être entreprise par suite de la difficulté de se procurer ce composé pur. On obtient : $Q_{\text{RbCl}}^{\text{Cl}^-} = 42\,000 \pm 1\,000 \text{ cal/ion}$; $Q_{\text{RbCl}}^{\text{Rb}^+} = 33\,000 \pm 1\,000 \text{ cal/ion}$.

Les courbes ainsi obtenues indiquent que *les énergies d'activation du processus d'autodiffusion des ions diminuent lorsque le rayon ionique du cation s'accroît*, le rayon ionique de l'anion commun Cl^- restant évidemment constant. Cet effet est absolument identique à celui signalé au paragraphe précédent et peut se justifier par un raisonnement analogue.

Ici encore, les courbes $Q^+ = f(1/d)$ et $Q^- = f(1/d)$ ne sont pas des droites et présentent des courbures opposées. L'explication de ce phénomène est identique à celle déjà envisagée dans la série des halogénures de potassium. Les facteurs d'encombrement S correspondant aux deux mécanismes de diffusion ont été calculés suivant les indications données plus haut et sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Sel	S anion diffusant		S cation diffusant	
	Processus direct	Processus indirect	Processus direct	Processus indirect
NaCl . . .	1,74	1,34	5,27	1,94
KCl . . .	2,03	1,46	3,24	1,75
RbCl . . .	2,13	1,50	2,85	1,68
CsCl . . .	2,42	1,54	2,68	1,62

Les valeurs différentes de S pour les deux mécanismes de diffusion envisagés sont portées dans le diagramme 14*b* en fonction de $1/d$. Les courbes 2 (trait pointillé) correspondent à la diffusion des cations et les courbes 1 (en trait plein) à celle de l'anion. Ces courbes montrent que, quel que soit le mécanisme envisagé, le facteur d'encombrement diminue pour la diffusion de l'anion et augmente pour celle des cations lorsque l'on passe du chlorure de césium au chlorure de sodium. A partir de ces résultats, l'allure des courbes 1 et 2 de la figure 14*a* est facile à expliquer. Si les énergies de liaison étaient les mêmes dans le chlorure de sodium et dans le chlorure de césium, l'ion chlorure devrait se déplacer plus facilement dans l'halogénure de sodium que dans celui de césium puisque, d'après les courbes 1 de la figure 14*b*, $S_{\text{CsCl}}^{\text{Cl}^-} > S_{\text{NaCl}}^{\text{Cl}^-}$, ce qui entraîne une diminution relative de l'énergie d'activation. La courbe $Q^- = f(1/d)$ doit donc s'aplatir pour les valeurs élevées de $1/d$,

ce qui est effectivement observé (courbe 1, fig. 14a). De même, l'intervention du facteur d'encombrement a pour effet d'apporter une entrave supplémentaire à la diffusion de l'ion sodium dans le chlorure de sodium par rapport à celle de l'ion césium dans le chlorure de césium, puisque $S_{\text{NaCl}}^{\text{Na}^+} > S_{\text{CsCl}}^{\text{Cs}^+}$; ceci entraîne donc une augmentation relative de l'énergie d'activation et justifie l'allure légèrement relevée de la courbe 2 de la figure 14a. La notion d'encombrement permet donc, ici encore, d'expliquer d'une façon satisfaisante l'allure des courbes $Q^+ = f(1/d)$ et $Q^- = f(1/d)$.

Ces résultats apportent, en outre, une confirmation du mécanisme de diffusion par la voie indirecte. En effet, l'examen des courbes 1 et 2 de la figure 14a montre que celles-ci s'écartent en fait assez peu de la linéarité, ce qui doit correspondre à des facteurs d'encombrement relativement voisins pour les différents sels de la série.

Dans cette série de composés, il n'a pas été possible d'étudier la plasticité par compression, le chlorure de rubidium changeant de struc-

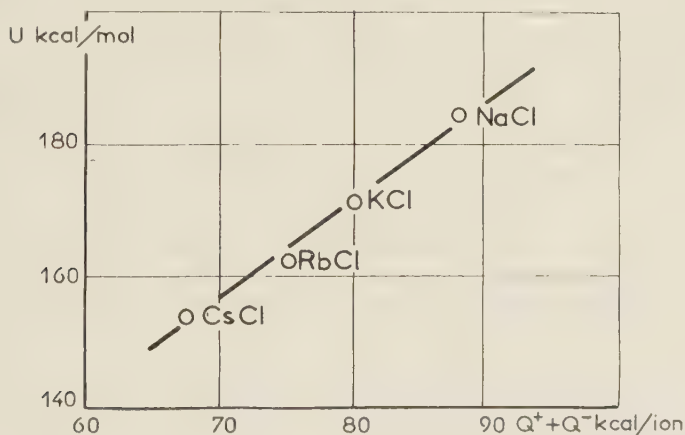


Fig. 15. — Variation de la somme des énergies d'activation d'autodiffusion des deux ions dans chaque halogénure ($Q^+ + Q^-$) en fonction de l'énergie réticulaire des différents composés.

ture sous forte pression et le chlorure de césium existant sous une forme cristalline différente à basse température. Par contre, on peut constater qu'ici encore, l'énergie réticulaire des différents composés envisagés varie linéairement avec la somme $Q^+ + Q^-$ (fig. 15). On a utilisé les valeurs des énergies réticulaires calculées par D. F. C. Morris⁽²⁵⁾ :

Halogénure . . .	NaCl	KCl	RbCl	CsCl c. f. c.
U kcal/mol . . .	185	171	162	155
$Q^+ + Q^-$ kcal/ion .	88,4	80	75	68

De même la température de fusion des différents composés de cette série varie linéairement en fonction de la somme $Q^+ + Q^-$ (fig. 16).

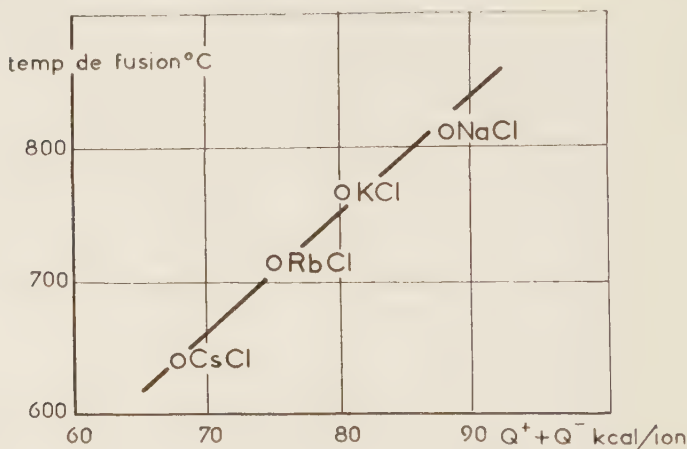


Fig. 16. — Variation de la somme $Q^+ + Q^-$ relative aux différents halogénures en fonction de leur température de fusion.

On peut remarquer que les valeurs obtenues par interpolation des courbes pour le chlorure de rubidium s'intègrent parfaitement dans ces diagrammes.

*
* *

Évaluation des énergies d'activation d'autodiffusion dans d'autres halogénures. — CAS DU FLUORURE DE CÉSIMUM. — D'après les idées développées précédemment sur les relations qui peuvent exister entre les liaisons des ions constituant un halogénure et les énergies d'activation d'autodiffusion de ces ions, on peut essayer d'évaluer la valeur de l'énergie d'activation d'autodiffusion des ions césium et fluorure dans le fluorure de césium. Le rayon ionique de l'ion fluorure étant plus

petit que celui de l'ion chlorure, on doit avoir en considérant la série des sels de césium : $Q_{CsF}^{Cs+} > Q_{CsCl}^{Cs+}$ et $Q_{CsF}^{F-} > Q_{CsCl}^{Cl-}$; en considérant le fluorure de potassium, l'ion potassium étant plus petit que l'ion césium : $Q_{CsF}^{Cs+} < Q_{KF}^{K+}$ et $Q_{CsF}^{F-} < Q_{KF}^{F-}$; en conséquence :

$$Q_{CsCl}^{Cs+} < Q_{CsF}^{Cs+} < Q_{KF}^{K+} \text{ et } Q_{CsCl}^{Cl-} < Q_{CsF}^{F-} < Q_{KF}^{F-} \text{ soit :}$$

$$32\,000 < Q_{CsF}^{Cs+} < 41\,000 \text{ cal/ion et } 36\,000 < Q_{CsF}^{F-} < 90\,000 \text{ cal/ion.}$$

Or, si l'autodiffusion de l'ion fluorure n'a pu être réalisée, celle de l'ion césium dans le fluorure de césium s'effectue avec l'énergie d'activation suivante : $Q_{CsF}^{Cs+} = 38\,500 \pm 2\,500 \text{ cal/ion}$.

Cette valeur expérimentale s'accorde parfaitement bien avec nos prévisions. Il est d'ailleurs possible, par cette méthode, d'évaluer les valeurs des énergies d'activation d'autodiffusion dans d'autres halogénures.

BROMURE DE SODIUM. — L'ion bromure étant plus gros que l'ion chlorure, nous devons avoir dans la série des halogénures de sodium : $Q_{NaBr}^{Na+} < Q_{NaCl}^{Na+}$ et $Q_{NaBr}^{Br-} < Q_{NaCl}^{Cl-}$; en considérant la série des bromures, $Q_{KBr}^{K+} < Q_{NaBr}^{Na+}$ et $Q_{KBr}^{Br-} < Q_{NaBr}^{Br-}$, donc : $Q_{KBr}^{K+} < Q_{NaBr}^{Na+} < Q_{NaCl}^{Na+}$; $Q_{KBr}^{Br-} < Q_{NaBr}^{Br-} < Q_{NaCl}^{Cl-}$ soit : $29\,000 < Q_{NaBr}^{Na+} < 37\,000 \text{ cal/ion}$; $33\,000 < Q_{NaBr}^{Br-} < 51\,400 \text{ cal/ion}$.

Or, Mapother, Crooks et Maurer ⁽²⁾ trouvent : $Q_{NaBr}^{Na+} = 35\,000 \text{ cal/ion}$ et Schamp et Katz ⁽¹⁰⁾ : $Q_{NaBr}^{Br-} = 46\,000 \text{ cal/ion}$.

Ces résultats s'accordent donc parfaitement bien avec nos prévisions.

IODURE DE SODIUM. — Ce composé n'a pas encore été étudié, cependant on peut prévoir : $Q_{KI}^{K+} < Q_{NaI}^{Na+} < Q_{NaBr}^{Na+}$; $Q_{KI}^{I-} < Q_{NaI}^{I-} < Q_{NaBr}^{Br-}$, soit : $14\,800 < Q_{NaI}^{Na+} < 35\,000 \text{ cal/ion}$; $25\,700 < Q_{NaI}^{I-} < 46\,000 \text{ cal/ion}$.

FLUORURE DE SODIUM. — Ce composé n'a pas été étudié, mais on peut prévoir : $Q_{KF}^{K+} < Q_{NaF}^{Na+}$; $Q_{KF}^{F-} < Q_{NaF}^{F-}$, soit : $41\,000 < Q_{NaF}^{Na+}$ et $90\,000 < Q_{NaF}^{F-}$.

HALOGÉNURES DE CÉSIIUM. — Pour le bromure et l'iodure de césium, il n'est pas possible de faire de comparaisons valables, car ils ont une structure différente de celle des composés qui ont fait l'objet de notre travail.

FLUORURE DE RUBIDIUM. — On a : $Q_{CsF}^{Cs+} < Q_{RbF}^{Rb+} < Q_{KF}^{K+}$ et $Q_{RbCl}^{Cl-} < Q_{RbF}^{F-} < Q_{KF}^{F-}$, soit : $38\,500 < Q_{RbF}^{Rb+} < 41\,000 \text{ cal/ion}$; $42\,000 < Q_{RbF}^{F-} < 90\,000 \text{ cal/ion}$.

BROMURE DE RUBIDIUM. — On a : $Q_{\text{RbBr}}^{\text{Rb}^+} < Q_{\text{KBr}}^{\text{K}^+}$ et $Q_{\text{RbBr}}^{\text{Rb}^+} < Q_{\text{RbCl}}^{\text{Rb}^+}$, soit : $Q_{\text{RbBr}}^{\text{Rb}^+} < 29\,000$ cal/ion et $Q_{\text{RbBr}}^{\text{Rb}^+} < 33\,000$ cal/ion.

De même, $Q_{\text{RbBr}}^{\text{Br}^-} < Q_{\text{KBr}}^{\text{Br}^-}$ et $Q_{\text{RbBr}}^{\text{Br}^-} < Q_{\text{RbCl}}^{\text{Cl}^-}$, soit : $Q_{\text{RbBr}}^{\text{Br}^-} < 33\,000$ cal/ion et $Q_{\text{RbBr}}^{\text{Br}^-} < 42\,000$ cal/ion, d'où : $Q_{\text{RbBr}}^{\text{Rb}^+} < 29\,000$ cal/ion et $Q_{\text{RbBr}}^{\text{Br}^-} < 33\,000$ cal/ion.

IODURE DE RUBIDIUM. — On a : $Q_{\text{RbI}}^{\text{Rb}^+} < Q_{\text{KI}}^{\text{K}^+}$ et $Q_{\text{RbI}}^{\text{I}^-} < Q_{\text{KI}}^{\text{I}^-}$, d'où : $Q_{\text{RbI}}^{\text{Rb}^+} < 14\,800$ cal/ion et $Q_{\text{RbI}}^{\text{I}^-} < 25\,000$ cal/ion.

Cette étude permet donc de prévoir avec une certaine précision le domaine des valeurs des énergies d'activation d'autodiffusion des ions dans tous les halogénures alcalins de structure, type NaCl, c'est-à-dire cubiques à faces centrées ; il est ainsi possible de dresser le tableau suivant qui englobe toutes ces valeurs :

Sel	Q^+ kcal/ion	Q^- kcal/ion
NaF	> 41	> 90
NaCl (*)	37	51,4
NaBr	35 ⁽²⁾	46 ⁽¹⁰⁾
NaI	14,8-35	25,7-46
KF (*)	41	90
KCl (*)	34	46
KBr (*)	29	33
KI (*)	14,8	25,7
RbF	38,5-41	42-90
RbCl (*)	33	42
RbBr	< 29	< 33
RbI	$< 14,8$	$< 25,7$
CsF (*)	38,5	36-90
CsCl (*) c. f. c. . .	32	36

(*) Les composés affectés d'un astérisque sont ceux qui ont fait l'objet de nos déterminations expérimentales.

Transformation allotropique du chlorure de césium. — La transformation allotropique du chlorure de césium qui passe de la structure cubique centrée (type CsCl) stable à basse température, à la structure cubique à faces centrées (type NaCl) de haute température a été étudiée par de nombreux auteurs ^(27 à 30), par diverses méthodes. Il ne semble

⁽²⁷⁾ C. D. WEST, *Z. Krist.*, 1934, **88**, 94.

⁽²⁸⁾ J. W. MENARY, A. R. UBBELOHDE et J. WOODWARD, *Proc. Roy. Soc.*, 1951, A **208**, 158.

⁽²⁹⁾ J. W. JOHNSON, P. A. AGRON et M. A. BREDIG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955 **77**, 2734.

⁽³⁰⁾ W. HARPUR et A. R. UBBELOHDE, *Proc. Roy. Soc.*, 1955, **232**, 310.

pourtant pas qu'une étude comparée des coefficients d'autodiffusion dans les deux phases ait été faite. Nous avons mesuré l'autodiffusion des deux ions en fonction de la température dans les domaines de stabilité des deux structures. D'après les courbes obtenues (diagramme inférieur gauche de la figure 5, cf. p. 19), le point de transformation se situe à $466 \pm 3^\circ \text{C}$ ce qui s'accorde bien avec les résultats des autres auteurs.

Lorsqu'on passe de la structure cubique centrée de basse température à la structure cubique à faces centrées de haute température, la vitesse de diffusion des deux ions diminue. Si l'on se place près de la température de transformation, et de part et d'autre de celle-ci, le rapport des coefficients de diffusion est voisin de 10 aussi bien pour l'ion chlorure que pour l'ion césium. Les valeurs des énergies d'activation sont les suivantes :

Structure cubique centrée : $t < 465^\circ \text{C}$; $Q_{\text{CsCl}}^{\text{Cs}^+} = 16\,000 \text{ cal/ion}$;
 $Q_{\text{CsCl}}^{\text{Cl}^-} = 20\,000 \text{ cal/ion}$.

Structure cubique à faces centrées : $t > 465^\circ \text{C}$; $Q_{\text{CsCl}}^{\text{Cs}^+} = 32\,000 \text{ cal/ion}$;
 $Q_{\text{CsCl}}^{\text{Cl}^-} = 36\,000 \text{ cal/ion}$.

Les énergies d'activation d'autodiffusion pour les deux ions sont plus grandes pour la structure de haute température que pour celle de basse température. On peut également remarquer que dans les deux phases, et dans le domaine de température étudié, l'ion chlorure diffuse plus vite que l'ion césium bien que son énergie d'activation soit plus élevée.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux qui ont été obtenus dans le cas de l'autodiffusion dans le fer ; en effet, les énergies d'activation d'autodiffusion à haute et à basse températures ⁽³¹⁾ se placent relativement de la même manière, c'est-à-dire que l'énergie d'activation dans la phase cubique centrée (59 700 cal/ion) est inférieure à celle dans la phase cubique à faces centrées (67 900 cal/ion).

..

L'étude de l'autodiffusion des ions dans les halogénures de potassium et les chlorures alcalins monocristallins, nous a donc apporté un certain nombre de données fondamentales sur la mobilité des ions dans ces composés. Notre but étant d'étudier l'autodiffusion en vue d'une meilleure connaissance du mécanisme des réactions dans l'état solide, nous avons jugé nécessaire d'étendre nos recherches aux agrégats polycristallins de ces mêmes composés.

⁽³¹⁾ F. S. BUFFINGTON, D. BAKALAR et M. COHEN, *The Physics of Powder Metallurgy*. Ed. McGraw-Hill, New York, 1951.

CHAPITRE III

**Étude de l'autodiffusion des ions
dans les halogénures alcalins polycristallins.**

De nombreuses recherches ont déjà été effectuées en vue de comparer la vitesse d'autodiffusion dans les métaux mono- et polycristallins ; une intéressante mise au point sur celles-ci a été récemment publiée par C. Leymonie et P. Lacombe ⁽³²⁾. Par contre, il ne semble pas qu'une étude de ce genre ait été entreprise sur des composés ioniques. C'est pourquoi, nous nous sommes proposé d'examiner dans quelle mesure les résultats que nous avons obtenus sur des cristaux uniques d'halogénures alcalins pourraient se trouver modifiés lorsque les expériences s'adressaient à des échantillons polycristallins.

En examinant les résultats expérimentaux groupés dans le premier chapitre et notamment sur les figures 4 et 5 des pages 16 et 19, nous ferons tout d'abord quelques observations générales, puis nous étudierons séparément la série des halogénures de potassium, des chlorures alcalins et des halogénures de césium.

Observations générales. — 1° *Dans le domaine de température exploré et pour tous les ions, les courbes de pénétration $\log A = f(x^2)$ sont des droites*, qui ne présentent aucune anomalie spéciale pour les valeurs de x importantes et ceci quelle que soit la grosseur des cristaux constituant les agrégats polycristallins (voir fig. 2 et 3, p. 12 et 13).

2° *Dans le domaine de température étudié et pour tous les ions, les énergies d'activation d'autodiffusion sont les mêmes, que l'on opère en mono- ou en polycristaux* (cf. fig. 4 et 5). Ce résultat indique que le mécanisme de diffusion des ions est certainement le même dans les cristaux uniques et dans les zones intercristallines.

La présence des surfaces intercristallines se manifeste uniquement par un accroissement du terme de fréquence D_0 . *Donc, l'accroissement de la vitesse de diffusion pour une grosseur de grain donnée est indépendante de la température.*

3° *Dans tous les composés étudiés, à l'exclusion des halogénures de césium et dans le domaine de température envisagé, seule la vitesse de diffusion de l'anion est augmentée par la présence de surfaces intercristallines, celle du cation reste la même que l'on*

(32) C. LEYMONIE et P. LACOMBE, *Métaux, Corrosion, Industries*, 1955, **358**, 231.

opère en mono- ou en polycristaux. Cependant, dans le cas du chlorure de césium et du fluorure de césium, la vitesse de diffusion du cation est augmentée par la présence de surfaces intercrystallines, peu il est vrai, par rapport aux autres cas, mais suffisamment cependant pour montrer que ce phénomène n'est pas une propriété spécifique des anions.

4° Dans tous les halogénures, à l'exception de ceux de césium, la vitesse de diffusion du cation reste constante et celle de l'anion s'accroît si la diffusion a lieu dans des agrégats constitués par des cristaux de plus en plus petits. *Il en résulte, qu'à une certaine température, le coefficient d'autodiffusion de l'anion va pouvoir égaler celui du cation et même le dépasser pour des grains suffisamment petits.* En examinant les diagrammes des figures 4 et 5, on peut repérer la température minimum (θ° C min) au-dessus de laquelle la vitesse de diffusion des anions est plus grande que celle des cations. Dans le tableau ci-après sont indiquées les valeurs de θ° C min correspondant aux échantillons constitués par les cristaux les plus petits que nous ayons étudiés.

Halogénure . . .	NaCl 50 μ	KCl 60 μ	KBr 60 μ	KI 120 μ
θ° C min. . . .		640° C	< 400° C	510° C

Pour le chlorure de sodium, l'ion sodium diffuse toujours plus vite que l'ion chlorure, même dans des agrégats constitués de grains de 50 μ . Par contre, dans le domaine de température étudié, c'est l'ion bromure qui diffuse toujours plus vite que l'ion potassium dans des agrégats de bromure de potassium constitués par des grains de 60 μ . Dans le chlorure et l'iodure de potassium, l'ordre des vitesses d'autodiffusion des deux ions peut être inversé suivant que l'on considère la diffusion dans un monocristal ou dans un échantillon polycristallin. *Ces résultats infirment nettement l'idée souvent émise, selon laquelle les cations diffuseraient toujours plus vite que les anions.* C'est pourquoi, dans l'interprétation des phénomènes de frittage de poudre des composés ioniques ⁽³³⁾, il semble qu'il faille tenir compte pour une large part de la diffusion des ions dans les régions voisines des joints intercrystallins où, dans certains cas, elle peut être grandement accrue par rapport à ce qu'elle est dans des cristaux uniques.

L'influence des surfaces intercrystallines sur la vitesse d'autodiffusion des ions a été comparée pour les différents halogénures étudiés, en se

⁽³³⁾ W. JOST et J. OEL, Communication au colloque : *The molecular Mechanism of rate Processus in Solids*, avril 1957 (sous presse).

plaçant, pour chacun d'eux à une température $\theta^\circ \text{C}$, telle que le coefficient de diffusion à l'état monocristallin ait une même valeur arbitrairement choisie égale à $D_a = 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$. Les valeurs correspondantes de l'accroissement de D_a résultant de la présence des joints intercrystallins sont groupées dans le tableau ci-après. Il faut cependant noter que *les valeurs de cet accroissement sont toujours les mêmes, pour chaque halogénure, quelle que soit la température envisagée, les courbes $\text{Log } D = f(1/T)$ relatives aux différentes grosseurs de grain étant des droites parallèles.*

Sel	$\theta^\circ \text{C}$	Diamètre moyen des grains en microns	Coefficient d'accroissement de D_a
Cl ⁻ dans NaCl .	735	1 000	1,2
		110	1,8
		50	3
Cl ⁻ dans KCl. .	712	500	1,1
		140	1,5
		60	2,2
Br ⁻ dans KBr .	695	800	1,3
		250	2
		180	2,7
		60	5
I ⁻ dans KI . .	660	1 400	1,5
		350	3
		200	5
		120	8,5
Cl ⁻ dans CsCl. .	527	200	1,25
		60	1,7
Cs ⁺ dans CsCl .	608	200	1,1
		60	1,4

Dans le cas du chlorure de césium, seules les valeurs relatives à la structure cubique à faces centrées sont prises en considération ; on suppose de plus que la vitesse de diffusion des ions dans des polycristaux dont les grains mesurent environ 3 mm est la même que dans un monocristal.

Si l'on cherche à exprimer l'accroissement de la vitesse de diffusion, non plus en fonction du diamètre moyen des grains, mais en fonction

de l'étendue des surfaces intercrystallines, qui apparaît comme la seule variable significative, on obtient le faisceau de droites de la figure 17. Sur ce graphique, on a représenté le coefficient d'accroissement de D_a

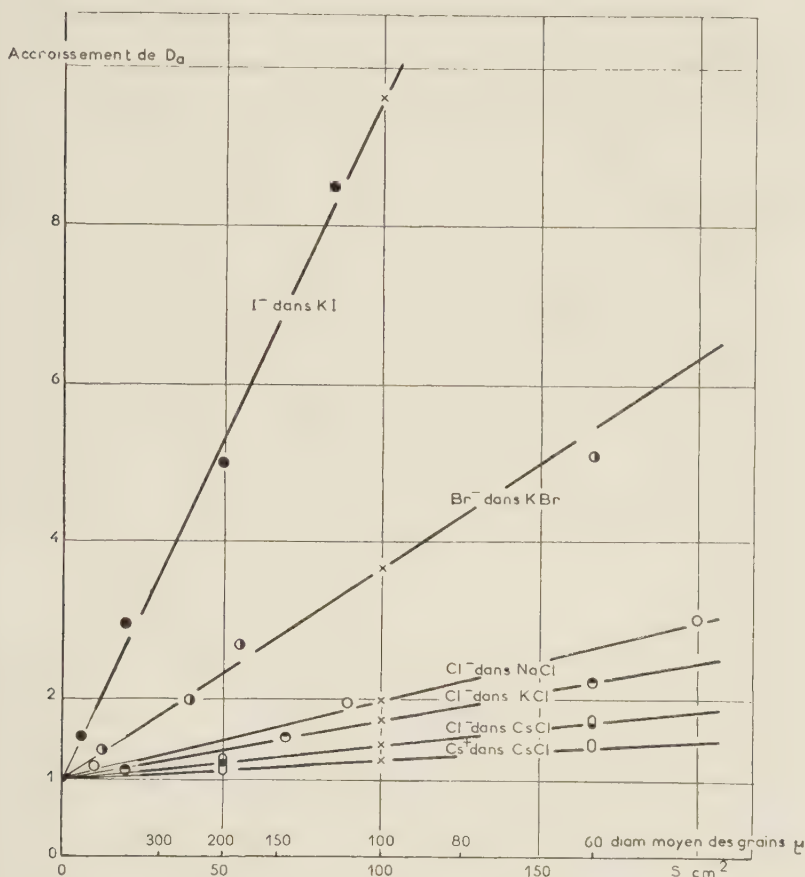


Fig. 17. — Accroissement du coefficient d'autodiffusion des deux ions dans les différents composés, par suite de l'existence de surfaces intercrystallines en fonction de la surface de celles-ci.

en fonction de la surface totale des cristaux contenus dans 1 cm³ de l'agrégat polycristallin ; cette surface est proportionnelle à $1/d$, d étant le diamètre moyen des grains. Toutes les droites convergent au même point : coefficient d'accroissement = 1 et $S=0$; ce point correspond au monocristal. L'examen de la figure 17 montre que l'augmentation

de la vitesse de diffusion est proportionnelle à la surface totale des grains.

Afin de comparer les différents halogénures entre eux, on a repéré sur cette figure les valeurs du coefficient d'accroissement de D_a correspondant à une grosseur de grain de 100 microns. Ces valeurs sont groupées dans le tableau ci-dessous.

Sel	KI I ⁻	KBr Br ⁻	KCl Cl ⁻	NaCl Cl ⁻	CsCl Cl ⁻	CsCl Cs ⁺	CsF Cs ⁺
Accroissement de D_a	9,5	3,7	1,65	2	1,45	1,30	1,5 à 1,7

Dans le cas du fluorure de césium, il n'a pas été possible de déterminer la dimension des grains ; cependant d'après l'examen du diagramme inférieur droit de la figure 5, les valeurs de l'accroissement du coefficient de diffusion de l'ion césium dans des agrégats polycristallins doivent se placer légèrement au-dessus de celles relatives à la diffusion de l'ion chlorure dans le chlorure de césium. L'examen du tableau ci-dessus montre nettement que l'influence de la limite des cristaux sur la vitesse d'autodiffusion des ions dans les agrégats polycristallins varie beaucoup d'un composé à un autre.

..

L'ensemble des résultats précédents fait apparaître, dans la plupart des cas, une différence essentielle de comportement des anions et des cations à l'égard de l'autodiffusion intercrystalline, différence qui n'avait jamais été signalée jusqu'ici, à notre connaissance. Nous avons pensé, qu'il serait intéressant de chercher à établir une relation entre ces observations et les phénomènes de polarisation ionique qui prennent une importance particulière dans le comportement des ions superficiels, par suite du caractère dissymétrique des forces auxquelles ils sont soumis. Des tentatives analogues ont en effet été faites récemment avec succès par différents auteurs et en particulier par Weyl⁽³⁴⁾ pour expliquer certains phénomènes spécifiques des surfaces. Nous envisagerons donc l'étude de nos résultats expérimentaux en fonction de la possibilité de déformation des ions constituant les différents halogénures étudiés. Il faut noter, que dans un halogénure alcalin donné, un ion est d'autant plus polarisé que sa polarisabilité propre et que le

(34) W. A. WEYL, *A new approach to surface chemistry and to heterogeneous catalysis*, The Pennsylvania State College, 1951.

pouvoir polarisant de l'ion antagoniste sont plus grands ⁽³⁵⁾. Nous examinerons tout d'abord les halogénures de potassium, puis les chlorures alcalins et enfin les halogénures de césium.

Étude des halogénures de potassium. — Cette étude a porté sur le fluorure, le chlorure, le bromure et l'iodure de potassium (cf. fig. 4 et 5). Dans cette série, la vitesse d'autodiffusion du cation commun K^+ , qui est très peu polarisable, est la même dans des échantillons mono- et polycristallins. Par contre, celle des différents anions (Cl^- , Br^- , I^-) s'accroît lorsque l'on passe du monocristal à des agrégats polycristallins constitués de grains de plus en plus petits. Il est intéressant de rappeler que cet accroissement de la vitesse de diffusion n'entraîne aucune variation notable de l'énergie d'activation d'autodiffusion. L'examen du tableau de la page 48, où sont rassemblées les différentes valeurs de l'accroissement du coefficient d'autodiffusion des ions lorsqu'on passe du monocristal à des agrégats constitués par des grains de 100 microns, montre que cet accroissement est plus important pour l'iodure que pour le bromure et le chlorure. On peut remarquer qu'il suit les variations de polarisabilité des anions dont les valeurs sont d'après Born et Heisenberg ⁽³⁶⁾, les suivantes :

Halogénure.	KF	KCl	KBr	KI
Polarisabilité de l'anion ⁽³⁶⁾	0,99	3,05	4,17	6,28
Accroissement de D_a (tableau p. 48).		1,65	3,7	9,5

Dans cette série, la variation de la possibilité de déformation des anions dépend uniquement des différences de leur polarisabilité, le pouvoir polarisant du cation restant le même. Aussi, on a représenté sur un diagramme (fig. 18) les variations de l'augmentation du coefficient d'autodiffusion des différents anions en fonction de la polarisabilité de ces ions. L'examen de cette figure montre que *l'accroissement de la vitesse de diffusion dû aux surfaces intercrystallines est proportionnel à la polarisabilité de l'anion considéré.*

Dans le cas du fluorure de potassium, où la polarisabilité de l'ion fluorure est très petite, il est fort probable que les surfaces intercris-

⁽³⁵⁾ J. BENARD, *La Revue scientifique*, 1941, **79**, 147.

⁽³⁶⁾ M. BORN et W. HEISENBERG, *Z. Phys.*, 1924, **23**, 388.

tallines sont sans influence sur la migration de cet anion ; d'ailleurs, la valeur de sa polarisabilité ne figure pas sur le graphique, elle est repoussée bien à gauche sur l'abscisse.

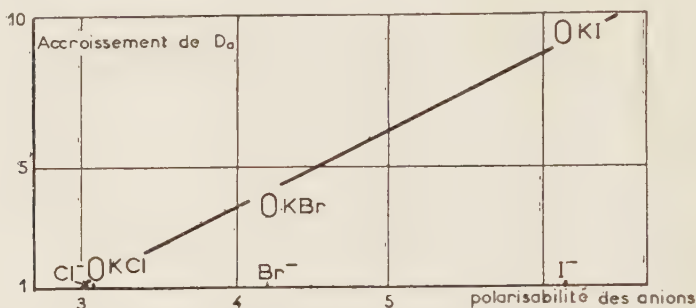


Fig. 18. — Variation de l'accroissement du coefficient d'autodiffusion des anions dans les halogénures de potassium polycristallins en fonction de la polarisabilité de ces anions.

Etude des chlorures alcalins. — Cette étude a porté sur le chlorure de sodium, le chlorure de potassium et le chlorure de césium (cf. fig. 4 et 5). Ici encore, on ne considérera que la structure cubique à faces centrées du chlorure de césium. Dans cette série, la vitesse d'autodiffusion du cation Na^+ dans NaCl et du cation K^+ dans KCl est la même dans des mono- ou dans des polycristaux. Par contre, celle de l'anion commun Cl^- et du cation Cs^+ dans CsCl s'accroît lorsque l'on passe du monocristal à des agrégats constitués de grains de plus en plus petits. On peut rappeler toutefois que ces accroissements n'entraînent aucune variation notable de l'énergie d'activation d'autodiffusion. L'examen du tableau de la page 48 montre que l'accroissement de la vitesse d'autodiffusion de l'anion commun Cl^- , dû aux surfaces inter cristallines, augmente lorsque l'on passe du chlorure de césium au chlorure de potassium et au chlorure de sodium. Cet accroissement suit les variations du pouvoir polarisant du cation dont les valeurs sont d'après Goldschmidt ⁽³⁷⁾, les suivantes :

Halogénure	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
Pouvoir polarisant du cation ⁽³⁷⁾ . .	1,04	0,57	0,45	0,37
Accroissement de D_a	2,0	1,65		1,45

⁽³⁷⁾ V. GOLDSCHMIDT, *Naturwissenschaften*, 1926, **14**, 477.

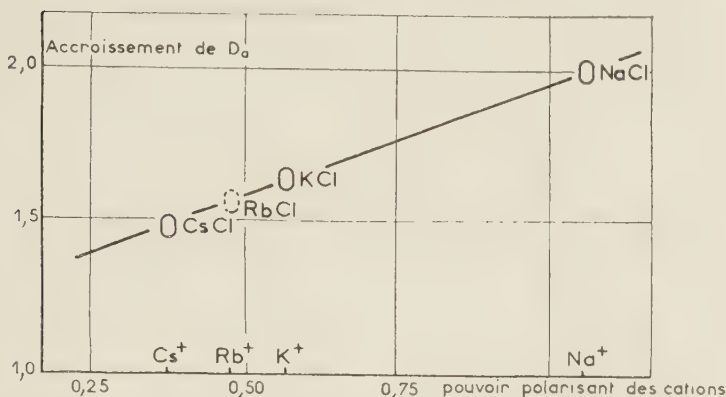


Fig. 19. — Variation de l'accroissement du coefficient d'autodiffusion de l'anion dans les chlorures alcalins polycristallins en fonction du pouvoir polarisant du cation antagoniste à l'anion considéré.

Dans cette série, la variation de la possibilité de déformation de l'anion commun Cl^- qui voit sa vitesse de migration s'accroître par suite de la présence des surfaces intercrystallines, dépend uniquement du pouvoir polarisant des différents cations. On a donc représenté sur un graphique (fig. 19) les variations de l'augmentation de l'accroissement de la vitesse de diffusion de l'anion dû aux surfaces intercrystallines en fonction du pouvoir polarisant du cation antagoniste.

L'examen de cette figure montre que l'accroissement de la vitesse d'autodiffusion de l'anion dû aux surfaces intercrystallines est proportionnel au pouvoir polarisant des différents cations antagonistes. D'après ce graphique, on peut présumer que le coefficient d'autodiffusion de l'ion chlorure dans le chlorure de rubidium polycristallin est peu différent de celui obtenu dans un monocristal ; ainsi, dans un échantillon constitué de grains de 100 microns, l'accroissement de ce coefficient est de l'ordre de 1,55.

Etude des halogénures de césium. — Cette étude a porté uniquement sur le chlorure et le fluorure de césium (voir fig. 5), les autres halogénures ayant une structure cristalline différente des composés précédemment étudiés. Dans cette série, la vitesse d'autodiffusion du cation césium s'accroît lorsque la dimension des grains constituant les agrégats polycristallins, dans lesquels ils diffusent, diminue. Cet accroissement n'entraîne toutefois aucune variation notable de l'énergie d'activation d'autodiffusion. L'influence des surfaces intercrystallines sur la vitesse d'autodiffusion de l'ion césium dans le fluorure et le chlorure

de césium suit aussi les variations du pouvoir polarisant de l'anion qui, d'après Goldschmidt ⁽³⁷⁾, ont les valeurs suivantes :

Halogénure	CsCl	CsF
Pouvoir polarisant de l'anion ⁽³⁷⁾ . .	0,30	0,57
Accroissement de D_a	1,30	1,5 à 1,7

..

L'étude des halogénures de potassium et du chlorure de sodium pourrait nous porter à croire que seule la vitesse de diffusion des anions est accrue par la présence de surfaces intercrystallines, celle des cations étant indépendante du milieu de diffusion. L'étude des halogénures de césium montre qu'en réalité l'influence des surfaces intercrystallines sur la vitesse d'autodiffusion des ions n'est pas une propriété exclusive des anions. *Le facteur essentiel paraît être l'aptitude de l'ion à se déformer dans les champs de forces asymétriques qui règnent à la limite des domaines cristallins.* Quelques exemples montrent, en particulier, qu'à polarisabilité égale et placés dans des conditions équivalentes les cations ont la même sensibilité aux surfaces intercrystallines que les anions.

1° CHLORURE DE POTASSIUM ET FLUORURE DE CÉSIMUM. — L'ion potassium et l'ion fluorure ont des pouvoirs polarisants égaux (0,57) ; ils possèdent respectivement, comme partenaires dans ces deux composés, l'ion chlorure et l'ion césium dont les polarisabilités sont voisines (3,05 pour Cl^- et 2,79 pour Cs^+). Ces derniers se trouvent donc placés dans des conditions de polarisation équivalentes et il est à prévoir que, de ce fait, leur sensibilité à l'égard des surfaces intercrystallines seront voisines, ce que nos expériences vérifient (accroissement de D_a pour Cl^- dans KCl : 1,65 ; accroissement de D_a pour Cs^+ dans CsF : 1,5 à 1,7).

2° CHLORURE DE CÉSIMUM. — Cet halogénure est particulièrement intéressant, car les deux ions qui le constituent ont des polarisabilités voisines et suffisamment élevées pour qu'ils soient sensibles tous deux à l'influence des surfaces intercrystallines. Cette sensibilité sera donc d'autant plus importante que le pouvoir polarisant de l'ion antagoniste à l'ion considéré sera plus grand. L'ion césium a un pouvoir polarisant de 0,37 et l'ion chlorure de 0,30, en conséquence l'influence des surfaces intercrystallines doit être plus forte pour l'ion chlorure que

pour l'ion césium ; nos expériences le vérifient parfaitement (accroissement de D_a pour Cs^+ dans CsCl : 1,30 ; accroissement de D_a pour Cl^- dans CsCl : 1,45).

..

Il ressort de notre précédente étude qu'en considérant l'influence des surfaces intercrystallines sur la vitesse d'autodiffusion des ions, *la nature même de l'ion puisse s'effacer pour ne laisser place qu'à sa seule possibilité de déformation*. L'ensemble de nos résultats montre qu'il existe *une relation simple entre la possibilité de déformation des ions (anions ou cations) et leur sensibilité aux surfaces intercrystallines lors de leur diffusion*. Plus l'ion est polarisé, c'est-à-dire plus sa polarisabilité propre est grande et plus le pouvoir polarisant de l'ion antagoniste est élevé, *plus l'influence des surfaces intercrystallines est importante* lors de sa migration dans des agrégats polycristallins. Il semble donc, que toute tentative d'explication théorique de ces phénomènes devra s'effectuer en prenant pour base les propriétés de polarisation des ions.

Cette étude montre de plus que *l'énergie d'activation du processus d'autodiffusion des ions dans les halogénures alcalins mono- et polycristallins est la même*, le mécanisme de migration des ions dans les zones marginales des cristaux et dans la masse même de ceux-ci est donc identique.

En se basant sur ces propriétés, il doit être possible de prévoir le comportement des ions lors de leur autodiffusion dans des agrégats polycristallins d'autres halogénures.

*Prévisions concernant l'influence des surfaces intercrystallines
sur la vitesse d'autodiffusion des ions
dans les halogénures alcalins non étudiés.*

S'il est difficile de donner des précisions quantitatives sur l'influence des surfaces intercrystallines sur la vitesse d'autodiffusion des ions, on peut penser que les *énergies d'activation* seront les mêmes que la diffusion ait lieu dans des mono- ou polycristaux de ces composés.

Halogénures de sodium. — L'ion sodium étant très peu polarisable, sa vitesse de diffusion, à une température donnée, doit être la même dans des mono- ou des polycristaux, aussi bien pour le fluorure que pour le bromure ou pour l'iodure de sodium.

FLUORURE DE SODIUM. — L'ion fluorure est peu polarisable, aussi il est fort probable que sa vitesse de migration ne soit pas influencée par la présence de surfaces intercrystallines.

BROMURE ET IODURE DE SODIUM. — La vitesse d'autodiffusion de l'ion bromure et celle de l'ion iodure est certainement fortement augmentée par la présence de surfaces intercrystallines, ces deux ions étant très polarisables. Cet accroissement doit être beaucoup plus important que dans les composés homologues du potassium, le pouvoir polarisant de l'ion sodium (1,04) étant supérieur à celui de l'ion potassium (0,57).

Halogénures de rubidium. — L'autodiffusion des anions dans ces composés est certainement moins influencée par la présence des surfaces intercrystallines que dans les halogénures de potassium correspondants; le pouvoir polarisant de l'ion rubidium (0,45) étant inférieur à celui de l'ion potassium (0,57). Cependant, l'ion rubidium ayant une polarisabilité assez importante, sa vitesse de diffusion dans le fluorure de rubidium est peut-être augmentée par la présence de surfaces intercrystallines à cause du fort pouvoir polarisant de l'ion fluorure. Dans les autres halogénures, il est fort probable que sa vitesse de migration soit la même en mono- ou en polycristaux.

..

Etude autoradiographique.

Afin de rendre tangible cette diffusion intercrystalline, dont l'ensemble de nos expériences nous a amené à admettre l'existence, nous avons suivi par autoradiographie les progrès de l'autodiffusion dans des agrégats polycristallins. Les mesures ont eu lieu sur la diffusion de l'ion iodure dans des échantillons d'iodure de potassium polycristallins, dont les grains avaient environ 1 mm de côté. Bien que les essais aient eu lieu à différentes températures, nous ne présenterons qu'une étude relative à une température de diffusion intermédiaire : 580° C. La préparation des échantillons est identique à celle déjà décrite; on opère avec deux pastilles, dont l'une sert à tracer la courbe de pénétration de l'ion radioactif, et l'autre est utilisée pour les autoradiographies.

Le diagramme supérieur de la figure 20 représente la variation de l'activité des différentes tranches en fonction de la profondeur de pénétration. Le diagramme inférieur représente la courbe $\log A = f(x^2)$, qui permet le calcul du coefficient de diffusion. Le temps de diffusion a été de 82 heures, la température de 580° C, le coefficient de diffusion

est de $5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$. Il faut noter qu'une expérience effectuée à la même température sur un monocristal donne un coefficient de diffusion légèrement inférieur, soit $3,5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$. Les autoradiographies représentées en haut des graphiques sont à l'échelle, elles ont été faites sur du film Kodak, « Kodaline ». Les différents temps de pose

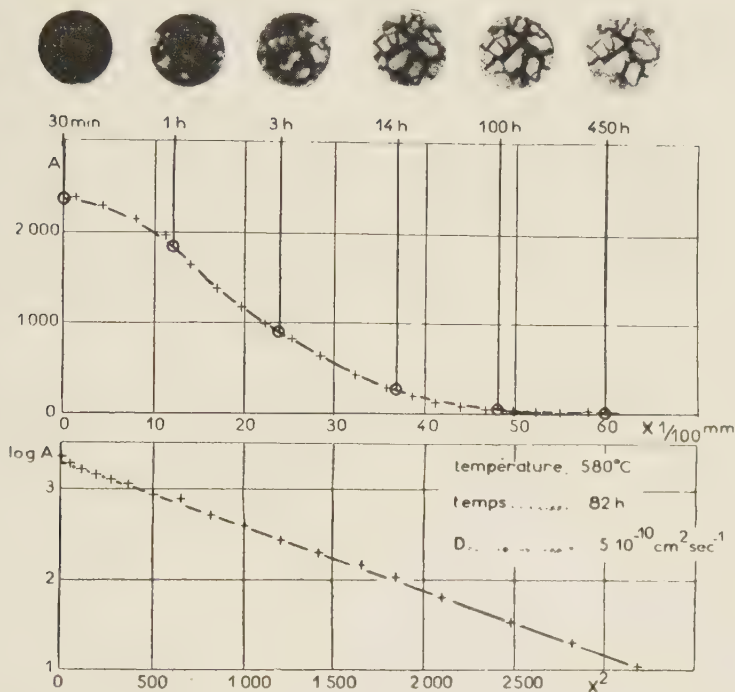


Fig. 20. — Autoradiographies montrant l'influence des surfaces intercrystallines sur l'autodiffusion de l'ion iode dans l'iodure de potassium polycristallin.

indiqués sur le diagramme du haut ont été calculés de façon qu'un nombre égal de particules impressionne le film dans chacun des différents essais. Le temps de pose de la première autoradiographie a été déterminé par tâtonnement de façon à obtenir un noir franc sur le négatif. Les autres valeurs du temps de pose sont calculées en prenant cette première valeur comme référence et en considérant l'activité qui reste dans l'échantillon après chaque découpage de 12/100 de millimètre. Les deux premières autoradiographies ne permettent pas de distinguer nettement la présence des surfaces intercrystallines, mais à mesure que l'on pénètre dans le solide, les joints des grains se révèlent de plus en plus et dans le dernier cliché ils apparaissent seuls ; aucun

noircissement n'est décelable au centre des cristaux. Il faut remarquer que la « quantité » de noircissement devant rester la même sur toutes les autoradiographies, les joints apparaissent très noirs. Cet exemple montre que, comme nous l'avions prévu, la diffusion de l'ion iodure est grandement influencée par la présence de surfaces intercristallines.

Des études identiques ont été effectuées sur la diffusion de l'ion potassium K^+ radioactif ; dans ce cas, les images autoradiographiques sont toutes les mêmes, quelle que soit la profondeur de pénétration, le film est uniformément noirci. Les joints des grains ne se révèlent absolument pas et n'ont par conséquent aucune influence sur la vitesse de diffusion. Ce dernier résultat est parfaitement en accord avec les mesures des coefficients d'autodiffusion de l'ion potassium, qui d'après nos expériences antérieures ne sont nullement influencées par la présence de surfaces intercristallines.

CONCLUSIONS

L'étude de l'autodiffusion des ions dans des cristaux uniques et dans des agrégats polycristallins des différents halogénures de potassium (KF, KCl, KBr, KI), des différents chlorures alcalins (NaCl, KCl, CsCl), et du fluorure de césium (CsF) a été réalisée en fonction de la température, grâce à l'emploi des isotopes radioactifs des différents éléments utilisés, par la méthode de découpage des échantillons au microtome.

Dans les *cristaux uniques* de ces composés, à l'exclusion de CsCl, et quelle que soit la température, la vitesse de diffusion des cations est toujours supérieure à celle des anions.

Dans tous les cas, l'énergie d'activation du processus d'autodiffusion des cations est inférieure à celle des anions.

Dans chaque série — halogénures de potassium et chlorures alcalins — l'accroissement du rayon ionique de l'ion variable produit une diminution de l'énergie d'activation d'autodiffusion des deux ions lorsque l'on passe d'un sel à l'autre.

Dans chaque série, il est possible de relier la somme des énergies d'activation d'autodiffusion des deux ions à l'énergie réticulaire et au point de fusion de chaque composé. De plus, dans la série des halogénures de potassium, il existe une relation simple entre la plasticité de ces composés et cette même somme.

Enfin, cette étude nous a permis de prévoir le comportement des ions lors de leur autodiffusion dans tous les halogénures alcalins monocristallins.

Dans les *polycristaux* de ces composés, à l'exclusion des sels de césium, la vitesse de diffusion du cation est la même que l'on opère sur des mono- ou des polycristaux, par contre celle des anions s'accroît et

cet accroissement est d'autant plus important que la dimension moyenne des cristaux constituant les agrégats polycristallins est plus petite.

Dans tous les cas, l'énergie d'activation d'autodiffusion des ions est la même que l'on opère sur des mono- ou des polycristaux.

Il est possible de relier cet accroissement de vitesse de diffusion à la polarisation des ions ; plus l'ion est déformable, plus l'influence des surfaces intercrystallines est importante et ceci, quelle que soit la polarité de l'ion diffusant.

Cette étude nous a aussi permis de prévoir le comportement des ions lors de leur autodiffusion dans les autres halogénures alcalins polycristallins.

Enfin, nous avons montré par une étude autoradiographique l'existence réelle d'une diffusion préférentielle aux joints des cristaux.

*Travail effectué
au Laboratoire de Chimie Minérale B, E. N. S. C. P.,
11, rue Pierre-Curie, Paris.*

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	I
<i>Chapitre premier</i>	2
1. Rappel de notions fondamentales.	3
2. Méthodes expérimentales	4
3. Calcul du coefficient de diffusion.	10
4. Calcul de l'énergie d'activation. Résultats expérimentaux	15
<i>Chapitre II. — Etude de l'autodiffusion des ions dans les halogénures alcalins monocristallins</i>	22
1. Observations générales	22
2. Étude des halogénures de potassium.	26
a) Comparaison des énergies d'activation	26
b) Relation entre l'autodiffusion et la déformation plastique.	31
c) Relation entre la somme $Q^+ + Q^-$ et l'énergie de liaison, l'énergie réticulaire, le point de fusion	34
3. Étude des chlorures alcalins	36
4. Évaluation des énergies d'activation dans les autres halogénures.	40
5. Transformation allotropique du chlorure de césium.	42
<i>Chapitre III. — Étude de l'autodiffusion des ions dans les halogénures polycristallins</i>	44
1. Observations générales.	44
2. Étude des halogénures de potassium	49
3. Étude des chlorures alcalins	50
4. Étude des halogénures de césium.	51
5. Conclusions	53
6. Prévisions concernant l'influence des surfaces intercrystallines sur l'autodiffusion des ions dans les halogénures alcalins non étudiés	53
7. Étude autoradiographique	54
CONCLUSIONS	56

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Déformation plastique dans les cristaux ioniques.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 2 janvier 1958.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.

